



Universidade do Minho

Escola de Engenharia

Liliana Rosa Neves dos Santos

Avaliação da Eficiência da Separação de Plásticos de Resíduos Sólidos Urbanos por Métodos de Dissolução Selectiva

Tese de Mestrado

Mestrado em Processamento e Caracterização de Materiais

Trabalho efectuado sob a orientação da

Doutora Maria da Conceição de Jesus Rego Paiva

Guimarães

Setembro de 2009

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer em primeiro lugar aos meus pais, Estela Neves e António Santos, a quem dedico esta tese, pelo apoio e incentivo que sempre me deram e por todas as oportunidades que me proporcionaram e me permitiram chegar até este momento do meu percurso académico.

À Doutora Conceição Paiva, agradeço a ajuda que me prestou neste trabalho, o incentivo que me transmitiu para escrever a tese e todo o conhecimento científico que partilhou comigo.

Agradeço também ao Professor Carlos Bernardo e à Doutora Ana Vera Machado Nóbrega por terem dedicado o seu tempo e saber a este projecto, principalmente na sua fase inicial.

À Sociedade Ponto Verde agradeço terem patrocinado o projecto SEMEC.

Agradeço a todos os parceiros do projecto SEMEC, o Instituto Superior Técnico (IST)/Centro de Recursos Naturais e Ambiente (CERENA), à Selenis Ambiente e à Tratolixo, pela transmissão de experiências e conhecimentos.

Um agradecimento especial à Doutora Teresa Carvalho e à Eng. Célia Ferreira, pela transmissão de conhecimentos na parte das separações baseadas em processos mineralúrgicos.

A todos os colegas e amigos que partilharam comigo a experiência deste trabalho, fica o meu profundo agradecimento.

Quero também agradecer ao João Novo, meu namorado e melhor amigo, todo o tempo, paciência e compreensão que teve comigo tanto durante a execução do trabalho experimental bem como durante a escrita desta tese.

RESUMO

A resolução do problema da reciclagem de materiais plásticos não apresenta ainda um nível satisfatório, mas a recente legislação ambiental e a pressão exercida sobre os consumidores garantiram um aumento do interesse na reciclagem dos plásticos provenientes do lixo.

A reciclagem industrial é relativamente fácil em particular quando a contaminação dos materiais é pequena. Contudo, a reciclagem dos plásticos provenientes dos resíduos municipais é muito mais complexa, sobretudo devido ao elevado grau de contaminação e à presença de uma grande variedade de polímeros, o que torna muito limitada a aplicação destes materiais em produtos finais, devido às fracas propriedades das misturas.

Tendo em conta a dificuldade que existe em obter materiais com boas propriedades mecânicas, a reciclagem de misturas heterogéneas de plásticos deve ser sempre precedida da separação dos vários tipos de plástico. Este facto deve-se à incompatibilidade termodinâmica de polímeros quimicamente diferentes, que promove um comportamento mecânico fraco das misturas resultantes, geralmente inferior ao dos componentes originais.

Existem dois tipos principais de separação de plásticos: um baseado na separação por diferenças de uma propriedade físico-química e outro por diferenças de solubilidade. As propriedades físico-químicas podem ter como base as diferenças de densidade (hidrociclones e flutuação de espumas), a cor (uso de sensores fotoelétricos), podem ser separações tribológicas, ou podem basear-se no uso de espectroscopia de infravermelho e analisadores de raios-X. Os processos baseados na solubilidade são um caminho alternativo para a reciclagem secundária por tipo de plástico, implicando a dissolução do lixo plástico com solventes, e a sua posterior recuperação.

ABSTRACT

The solutions for the problem of plastic waste recycling are still under research. The recent legislation on related environmental issues and the pressure upon the consumers guarantees the increase interest in the recycling of plastics waste.

The industrial recycling is relatively easy because the materials contamination is generally low. The recycling of plastics from municipal solid waste, on the other hand, is very complex, especially due to the high level of contamination and the presence of a large variety of polymers, which limits the application of these materials in final products, due to the poor properties of the mixtures. This is due to the thermodynamic incompatibility of the chemically different polymers, inducing a weak mechanical behavior of the resulting mixtures. For this reason, the recycling of heterogeneous mixtures of plastics should always be preceded by the separation of the different types of plastics.

There are two main types of plastics sorting: one type of sorting is based on the differences in a physical-chemical property and the other is based on the differences in solubility. The physico-chemical properties may be based in differences in density, the separation possible by use of hydrocyclones and froth flotation, color differences, the separation based on photoelectric sensors, the plastics may be tribologically sorted or sorted using infrared spectroscopy or X-ray analyzers. The processes based in solubility are an alternative path for the secondary recycling of type of plastic, implicating the dissolution of the plastics present in the waste using solvents and, their recovery.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJECTIVOS	5
3	CONCEITOS GERAIS	7
3.1	Materiais Poliméricos	7
3.2	Reciclagem.....	10
3.3	Plásticos de Embalagem	19
3.3.1	PET - Politereftalato de etileno	19
3.3.2	PEAD - Polietileno de Alta Densidade.....	20
3.3.3	PVC - Policloreto de vinilo	20
3.3.4	PEBD - Polietileno de Baixa Densidade	22
3.3.5	PP – Polipropileno	22
3.3.6	PS – Poliestireno.....	23
3.3.7	Outros	24
4	ESTADO DA ARTE	25
4.1	Situação da Recuperação de Resíduos Plásticos em Portugal	25
4.2	Separação Física de Plásticos	28
4.2.1	Triagem Automática	29
4.2.2	Separação de Material Granulado	31
4.3	Dissolução Selectiva	39
4.3.1	Solubilidade	39
4.3.2	Separações baseadas na Solubilidade	41
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
5.1	Material de Estudo	47
5.2	Caracterização dos Materiais	48
5.2.1	Determinação de Densidades.....	48
5.2.2	Espectroscopia de Infravermelho	49
5.2.3	Análise Termogravimétrica	52
5.3	Método de Separação por Dissolução Selectiva	54
5.3.1	Dissolução Selectiva/Evaporação Lenta (DS/EL).....	56
5.3.2	Dissolução Selectiva/Evaporação Rápida (DS/ER)	58
5.3.3	Dissolução Selectiva/Reprecipitação (DS/R)	60

5.4	Método de Estufa	63
6	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	65
6.1	Caracterização dos materiais usados	65
6.1.1	Densidades	65
6.1.2	Espectroscopia de Infravermelhos (FTIR)	67
6.1.3	Termogravimetria	75
6.2	Dissolução Selectiva em Misturas Modelo	84
6.2.1	Análise da Solubilidade	84
6.2.2	Dissolução Selectiva/Evaporação Lenta (DS/EL)	86
6.2.3	Método de Dissolução Selectiva/Evaporação Rápida (DS/ER)	88
6.2.4	Método de Dissolução Selectiva/Reprecipitação (DS/R)	89
6.2.5	Comparação das três variantes do método de Dissolução Selectiva	91
6.2.6	Método de Estufa	93
6.3	Análise de Misturas Provenientes da Recolha Selectiva	96
7	CONCLUSÕES	101
8	DIFICULDADES NA REALIZAÇÃO DO TRABALHO	103
9	PROPOSTAS PARA TRABALHO FUTURO	105
	BIBLIOGRAFIA	107
	ANEXOS	113

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura esquemática de termoplásticos (a) e de termoendurecíveis (b). [8]	8
Figura 2 – Consumo de plásticos por sector na Europa (2008). [9]	9
Figura 3 – Demanda de tipo de plástico na Europa em 2008 (total de 49.5 milhões de toneladas). [9]	10
Figura 4 – Esquema do processo de reciclagem secundária, pós-consumo ou mecânica. [14]	15
Figura 5 – Esquema do processo de reciclagem terciária ou química. [14]	16
Figura 6 – Esquema do processo de reciclagem quaternária ou energética. [14]	16
Figura 7 – Embalagens em PET (esquerda), garrafas de PET de cores mistas (centro) e fitas de PET de uma só cor (direita). [18,19]	19
Figura 8 – Embalagens em PEAD (esquerda), garrafas de PEAD de cores mistas (centro) e contentores de PEAD (direita). [18,19]	20
Figura 9 – Embalagem em PVC (esquerda), rolos de filme de PVC (centro) e resíduos de produção em PVC (direita). [18,19]	21
Figura 10 – Embalagem em PEBD (esquerda), filme em PEBD com cores mistas (centro) e filme imprimido em bobine em PEBD de resíduos de produção (direita). [18,19]	22
Figura 11 – Embalagem em PP (esquerda), caixas de PP empilhadas em paletes (centro) e filme de PP branco (direita). [18,19]	23
Figura 12 – Embalagem em PS (esquerda), tabuleiros para sementes em HIPS (centro-esquerda), resíduos de produção em PS (centro-direita) e EPS compactado (direita). [18,19]	24
Figura 13 – ABS regranulado (esquerda), resíduos de produção em acetato de celulose (centro) e fibras de nylon (direita). [18,19]	24
Figura 14 – Regras de separação para plástico e metal. [22]	26
Figura 15 – Quantidade de resíduos de embalagens de plástico recicladas em Portugal ao longo dos últimos 10 anos (em toneladas) – Resultados da SPV. [22]	27
Figura 16 – Esquema de um espectrofotómetro (à esquerda) e espectros típicos dos 5 tipos principais de plásticos encontrados em resíduos domésticos (à direita). [24]	29
Figura 17 – Imagens obtidas por raios-X usadas na separação de materiais plásticos de outros resíduos não-plásticos. [27]	30

Figura 18 – Esquema de uma jiga. [33]	33
Figura 19 - Equipamento laboratorial usado na jigagem. [31]	34
Figura 20 - Esquema de uma mesa oscilante. [33]	35
Figura 21 - Mesa oscilante existente no laboratório do IST e usada durante este trabalho. [31]	35
Figura 22 – Esquema de uma célula de flutuação. [33]	36
Figura 23 - Montagem laboratorial para flutuação por espumas. [31]	37
Figura 24 – Esquema de um elutriador. [40]	37
Figura 25 – Fotografias dos materiais usados no trabalho experimental, da esquerda para a direita: PET, PS, PVC e mistura dos 3 plásticos provenientes da recolha selectiva. ..	47
Figura 26 - Balança analítica com montagem do kit de determinação de densidades pertencente ao Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho.	49
Figura 27 – Exemplo do processo de análise de amostras por FTIR. [63]	51
Figura 28 - FTIR Perkin-Elmer Spectrum BX, pertencente ao Pólo de Inovação em Engenharia de Polímeros (PIEP).	52
Figura 29 - Balança de Termogravimetria (TGA) TA Instruments Q500 presente no Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho.	54
Figura 30 – Representação esquemática do método de dissolução selectiva/evaporação lenta (DS/EL) usado neste trabalho.	57
Figura 31 – Representação esquemática do método de dissolução selectiva/evaporação rápida (DS/ER) usado neste trabalho.	59
Figura 32 – Representação esquemática do método de dissolução selectiva/reprecipitação (DS/R) usado neste trabalho.	62
Figura 33 – Representação esquemática do método de estufa usado neste trabalho.	64
Figura 34 – Comparação entre as densidades medida e tabelada para os vários plásticos provenientes da recolha selectiva.	66
Figura 35 – Estrutura química da unidade repetitiva da molécula de PS. [70]	67
Figura 36 - Espectro de FTIR de PS, com as bandas de absorção características assinaladas.	68
Figura 37 – Estrutura química da unidade repetitiva da molécula de PVC. [70]	69
Figura 38 - Espectro de FTIR de PVC virgem (rosa) e de PVC com plasticizante (preto), com as bandas características assinaladas.	70
Figura 39 – Estrutura química da unidade repetitiva da molécula de PET. [70]	71

Figura 40 – Espectro de FTIR de PET, com as bandas características assinaladas.	72
Figura 41 – Espectro de FTIR de PVC (preto) e de PET (rosa), com as bandas que os distinguem assinaladas.	74
Figura 42 – Espectro de FTIR de PET (preto) e de PS (rosa), com as bandas que os distinguem assinaladas.	74
Figura 43 - Espectro de FTIR de PS (rosa) e de PVC (preto), com as bandas que os distinguem assinaladas.	75
Figura 44 – Curva de TGA do PS de partida, com os cálculos relativos ao Onset Point e à perda de massa.	76
Figura 45 – Curva de TGA do PVC com os cálculos relativos ao Onset Point e à perda de massa.	77
Figura 46 – Curva de TGA obtida para o PET.	78
Figura 47 – Sobreposição das curvas de TGA de PET+PVC, PET e PVC.	79
Figura 48 – Sobreposição das curvas de TGA de PET+PS, PET e PS.	81
Figura 49 – Sobreposição das curvas de TGA de PVC+PS, PVC e PS.	82
Figura 50 – Resultados experimentais para a solubilidade de PS, PVC e PET em Tolueno.	85
Figura 51 – Resultados experimentais para a solubilidade de PS, PVC e PET em Tetrahidrofurano.	86
Figura 52 – Teores médios de PS, PVC e PET presentes nas misturas modelo de embalagens virgens, antes e após DS/EL.	87
Figura 53 – Teores médios de PS, PVC e PET presentes nas misturas modelo de embalagens virgens, antes e após DS/ER.	89
Figura 54 – Teores médios de PS, PVC e PET presentes nas misturas modelo de embalagens virgens, antes e após DS/R.	90
Figura 55 – Teor médio de PS, PVC e PET nas misturas modelo antes e após os métodos de DS/EL, DS/ER e DS/R.	92
Figura 56 – Amostra de PS (esquerda, apresentando os flocos parcialmente fundidos), de PET (centro, apresentando os flocos inalterados) e amostra de PVC (direita, apresentando os flocos negros por degradação) após o método de estufa.	93
Figura 57 – Recuperação média de PS, PVC e PET após o método de estufa.	94
Figura 58 – Recuperação média de PVC e PET após o método de estufa II.	95

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Símbolos com o código da “Society of Plastics Industry” para os diferentes plásticos de embalagens e respectivas aplicações em embalagem e em produtos reciclados. [15,16]	18
Tabela 2 - Resultados da Sociedade Ponto Verde para a reciclagem de embalagens em Portugal (em toneladas de resíduos de embalagens). [22].....	27
Tabela 3 – Tabela de solubilidade para os polímeros estudados. [66,67]	55
Tabela 4 – Densidade medida e tabelada para os vários plásticos provenientes dos Resíduos de Embalagens. [67].....	66
Tabela 5 – Bandas de absorção de IV características do espectro de FTIR do PS.....	68
Tabela 6 – Bandas de absorção de IV características do espectro de FTIR do PVC.	70
Tabela 7 – Bandas de absorção de IV características do espectro de FTIR do PET.	72
Tabela 8 – Onset point e percentagem de massa perdida, obtidos por TGA, para o PS.	76
Tabela 9 – Onset point e percentagens de massa perdidas para o PVC.	77
Tabela 10 – Onset point e percentagem de massa perdida para obtidos por TGA para o PET.	78
Tabela 11 – Onset point e percentagem de massa perdida, obtidos por TGA, para a mistura de PET+PVC e para os polímeros PET e PVC.	79
Tabela 12 – Onset point e percentagem de massa perdida, obtidos por TGA, para a mistura PET+PS e para PET e PS.	81
Tabela 13 – Onset point e percentagem de massa perdida, obtida por TGA, para a mistura PVC+PS e para os polímeros PS e PVC.	82
Tabela 14 – Resultados experimentais de testes de solubilidade com Tolueno para os vários plásticos provenientes de Resíduos de Embalagens.	84
Tabela 15 – Resultados experimentais de testes de solubilidade com Tetrahidrofurano para os vários plásticos provenientes de Resíduos de Embalagens.....	85
Tabela 16 – Resultados experimentais do processo de DS/EL para misturas modelo de plásticos de embalagens virgens com 5% PS + 10% PVC + 85% PET.....	87
Tabela 17 – Resultados experimentais do processo de DS/ER para misturas modelo de plásticos de embalagens virgens com 5% PS + 10% PVC + 85% PET.....	88

Tabela 18 – Resultados experimentais do processo de DS/R de misturas modelo de plásticos de embalagens virgens com 5% PS + 10% PVC + 85% PET.....	90
Tabela 19 – Resultados experimentais dos processos de DS/EL, DS/ER e DS/R usados em misturas modelo de plásticos de embalagens virgens com 5% PS+10% PVC+85% PET	91
Tabela 20 – Resultados experimentais do método de estufa para misturas modelo de plásticos com uma composição de 5% PVC + 15% PS + 80% PET.....	93
Tabela 21 – Resultados experimentais do método de estufa para misturas modelo de plásticos com uma composição de 50% PVC + 50% PET.....	95
Tabela 22 - Selecção de resultados de análise de plásticos separados pelos métodos de separação mecanizada, no <i>IST</i> , provenientes de recolha selectiva efectuada pela <i>Tratolixo</i>	98

LISTA DE SÍMBOLOS

% – percentagem

°C – graus Celcius

h – hora

min – minuto

mL - mililitro

L – litro

g - grama

cm³ – centímetro cúbico

d - densidade

LISTA DE ABREVIATURAS

PET – Poli(tereftalato de etileno)

PVC – Poli(cloreto de vinilo)

PS – Poliestireno

HDPE – Polietileno de alta densidade

LDPE – Polietileno de baixa densidade

Desv pad – Desvio padrão

FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier)

IV - infravermelho

TGA – Termogravimetria

MFI – índice de fluidez

DS/EL – dissolução selectiva/evaporação lenta

DS/ER – dissolução selectiva/evaporação rápida

DS/R – dissolução selectiva/reprecipitação

1 INTRODUÇÃO

A produção de resíduos que se verifica actualmente é a maior de toda a História da Humanidade, devido ao ritmo acelerado de crescimento da sociedade e ao aumento do consumo. Torna-se assim absolutamente necessário encontrar políticas que protejam o ambiente e que impulsionem o desenvolvimento de métodos de tratamento e eliminação dos resíduos gerados, de forma a alcançar um desenvolvimento sustentável preservando simultaneamente o nosso ecossistema.

O conceito de “resíduo” é relativo e dinâmico, pois o que hoje é considerado resíduo para uns, amanhã poderá ser matéria-prima para outros, se adquirir um valor no mercado que o possibilite. [1]

Os materiais que eram tradicionais há uns anos atrás, como os metais, madeira e vidro, têm vindo a ser progressivamente substituídos pelos plásticos pois são materiais leves, têm um baixo custo associado, são fáceis de processar e podem ter uma variedade imensa de formas. No entanto, os plásticos apresentam uma degradação lenta em contacto com o meio ambiente. Como a aplicação de materiais plásticos é feita em grande parte na produção de embalagens, que têm um período de uso bastante curto, a quantidade de resíduos produzidos diariamente é muito elevada, criando problemas ambientais importantes e um gasto de recursos irracional. Estes resíduos quando descartados no meio ambiente, causam uma poluição visual significativa, ocupando um espaço alargado por um longo período de tempo. Quando queimados, alguns destes plásticos libertam para a atmosfera gases tóxicos.

Os governos das sociedades desenvolvidas e comprometidas com o desenvolvimento sustentável têm criado alternativas para a gestão de resíduos. A reciclagem de embalagens de plástico mostra-se assim como uma forma de tratamento dos resíduos mais apoiada, tornando os plásticos não num resíduo, mas num material de valor acrescentado, catalisadores do volume económico das empresas, tornando-se uma alternativa essencial para um meio ambiente saudável.

O ciclo da recuperação de resíduos plásticos em Portugal inicia com a deposição, por parte dos cidadãos, das embalagens nos ecopontos, seguida pela recolha das mesmas pelos sistemas de gestão de resíduos sólidos existentes em cada localidade. Estes sistemas têm de fazer uma separação inicial das embalagens por tipo de plástico, quer pelo facto de os polímeros serem incompatíveis entre si e a sua recuperação não ser possível quando em conjunto, quer pela inviabilidade económica de utilizar misturas de plásticos a nível industrial. Estas misturas são posteriormente enviadas para os recicladores acreditados, através da Sociedade Ponto Verde. Os principais polímeros usados em embalagens são o polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE), politereftalato de etileno (PET), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e policloreto de vinilo (PVC). [2]

A reciclagem desta mistura de plásticos proveniente da recolha selectiva é complexa e problemática e apresenta-se como um desafio, uma vez que existe uma incompatibilidade de natureza química entre determinados plásticos. A viabilidade da reciclagem destas misturas heterogéneas de plásticos depende em primeiro lugar da possibilidade de separação dos vários contaminantes ou materiais estranhos, como metais, vidro, papel, entre outros. Em segundo lugar, depende igualmente da separação de cada um deles individualmente, por tipo de plástico. Quanto menor for a complexidade da mistura a separar, maior é o seu valor de reciclagem pois diminui o número de etapas e tecnologias usadas no processo. [3]

A separação de cada um dos plásticos pode ser realizada através de métodos físicos, como os baseados em diferenças de densidades, métodos tribológicos, métodos baseados em análises espectroscópicas (infravermelho, UV-visível, raios-X) ou recorrendo a métodos baseados nas diferenças de solubilidade dos plásticos. Os métodos físicos são preferenciais uma vez que não usam solventes, tornando-se menos agressivos para o ambiente.

O presente trabalho foi desenvolvido no âmbito de um projecto de investigação em Portugal denominado SEMEC (Separação Mecanizada de Granulados de Plásticos da Recolha Selectiva), financiado pela Sociedade Ponto Verde, que teve como objectivo desenvolver uma metodologia de baixo custo e amiga do ambiente para a separação de resíduos de embalagens de plásticos recolhidas nos eco-pontos.

Os parceiros deste projecto foram o CERENA (Centro de Recursos Naturais e Ambiente), um centro de investigação do Instituto Superior Técnico, o PIEP (Pólo de Inovação em Engenharia de Polímeros), um centro de investigação da Universidade do Minho, a Tratolixo, uma empresa responsável pelo sistema de gestão de resíduos sólidos na área cerca de Lisboa, e a antiga Selenis-Ambiente, actualmente Evertis, uma empresa de reciclagem de PET. Cada uma destas entidades desempenhou um importante papel no desenrolar do presente estudo. Os parceiros da Tratolixo estiveram responsáveis por efectuar a recolha selectiva dos plásticos nos locais de deposição, assim como pela recolha semanal de uma amostra representativa dos resíduos recolhidos, os parceiros do CERENA estiveram responsáveis pelo desenvolvimento de tecnologias de separação física dos plásticos constituintes, enquanto os parceiros do PIEP trataram do desenvolvimento de métodos analíticos para a caracterização da composição dos plásticos separados, e os parceiros da Selenis-Ambiente estiveram envolvidos na montagem de uma instalação piloto nas suas instalações para aplicação dos métodos de separação mecanizada desenvolvidos pelo CERENA. [2,4]

O trabalho descrito nesta tese foi desenvolvido no PIEP e consistiu no estudo de processos de separação de plásticos por dissolução selectiva. Estes processos podem ser usados para separação de plásticos provenientes de resíduos apresentando o inconveniente da utilização de grandes quantidades de solventes orgânicos. No trabalho presente estes métodos são adaptados para análise da composição de misturas de plásticos recolhidos na Tratolixo e para o estudo da eficiência dos métodos de separação físicos desenvolvidos no CERENA. Os processos de separação baseados na solubilidade incluem passos de dissolução de um número de polímeros incompatíveis num solvente comum, a diferentes temperaturas, ou em diferentes solventes, separando um polímero de cada vez. Os polímeros podem ser recuperados quer por evaporação rápida do solvente, quer pela adição de um não-solvente apropriado que precipite o polímero. Estes problemas causam alguns constrangimentos ambientais devido à grande quantidade de solventes necessária. [2,4] No presente trabalho as quantidades de solvente usadas foram pequenas, e estes foram recuperados sempre que possível.

2 OBJECTIVOS

Esta dissertação tem como objectivo estabelecer metodologias que permitam analisar, qualitativa e quantitativamente, misturas de polímeros presentes em fracções separadas através dos processos desenvolvidos pelos parceiros do Instituto Superior Técnico. Para tal, foram desenvolvidas as seguintes tarefas:

- Preparação das amostras recebidas, eventualmente por crio-pulverização para homogeneização e garantia de maior representatividade da amostragem;
- Realização de análise qualitativa preliminar das misturas de plásticos reciclados, que permitirá avaliar a possibilidade de separação química, por métodos de dissolução/precipitação;
- Separação de parte dos polímeros por dissolução, utilizando diferentes solventes. Esta separação permite a quantificação dos polímeros que são separados;
- As fracções separadas que contêm misturas de polímeros serão analisadas qualitativamente por FTIR, para determinação da composição exacta das misturas;
- Quantificação da composição das misturas por comparação dos resultados de análise térmica (TGA) e FTIR de misturas padrão de polímeros com diferentes composições, preparadas laboratorialmente, com as misturas de polímeros reciclados.

3 CONCEITOS GERAIS

Para melhor se compreender a importância da reciclagem de plásticos é necessário conhecer estes materiais e as suas propriedades e aplicações, de forma a estabelecer pontos de partida para o seu estudo e optimização.

3.1 Materiais Poliméricos

Um *plástico* é um material constituído por um polímero e outras substâncias. O polímero é formado por uma unidade de composição química bem definida que se repete um grande número de vezes formando uma molécula de massa molecular elevada. As outras substâncias normalmente presentes são aditivos adicionados para optimizar a processabilidade e a estabilidade do plástico final. À temperatura ambiente o plástico é um sólido, e num dos passos do seu processamento pode ser moldado por fusão e injeção para dentro de um molde, adquirindo formas tridimensionais, ou pode ser moldado em folha ou filme. Durante o processamento a resina geralmente exibe um considerável grau de plasticidade, donde a designação de plástico. Após o processamento o material é geralmente não muito plástico e pode ser bastante duro. [5]

Apesar de existirem numerosos esquemas de classificação de polímeros, os materiais poliméricos podem ser colocados numa de duas classificações maiores – materiais termoplásticos ou materiais termoendurecíveis, de acordo com as mudanças físicas que ocorrem quando os materiais são sujeitos a aquecimento e arrefecimento. [6,7]

Os Termoplásticos são plásticos formados por macromoléculas orgânicas simples. São materiais que se tornam maleáveis ou “plásticos” quando aquecidos, são moldados ou enformados sob pressão no seu estado fundido e solidificam quando arrefecidos, retendo a forma. Uma vez que esta é uma mudança física sem que ocorra nenhuma mudança química, o processo é reversível e pode ser repetido. O envelhecimento térmico, causado por exposição repetida a temperaturas elevadas requeridas para fundir, provoca eventual degradação dos materiais e portanto limita o número de ciclos de reaquecimento. Cerca de 90% dos plásticos produzidos actualmente são termoplásticos.

Exemplos destes materiais são o polietileno (PE), policloreto de vinilo (PVC), poliestireno (PS), polipropileno (PP), politereftalato de etilo (PET). [5-7]

Os Termoendurecíveis são plásticos que podem ser amolecidos, moldados e depois endurecidos quando aquecidos uma vez. O processo de endurecimento ou cura é uma reacção química irreversível que dá origem às reticulações (que formam uma estrutura química rígida tridimensional) e que conferem aos termoendurecíveis algumas das suas propriedades mecânicas mais significativas, tais como estabilidade dimensional, rigidez elevada, ausência de ductilidade e grande fragilidade. Após a cura, estes plásticos podem ser amolecidos através do calor, mas não podem ser novamente fundidos nem pode ser restaurado o seu estado fluido que existia antes da cura. O aquecimento continuado durante longos tempos leva a degradação ou decomposição, ou seja, não são recicláveis. Uma vez que não podem ser remoldados após a cura, eles são moldados durante o processo de reticulação. Exemplos destes plásticos são as resinas ureia-formaldeído. [5-7]

Na Figura 1 observam-se esquematicamente as estruturas dos termoplásticos e dos termoendurecíveis.

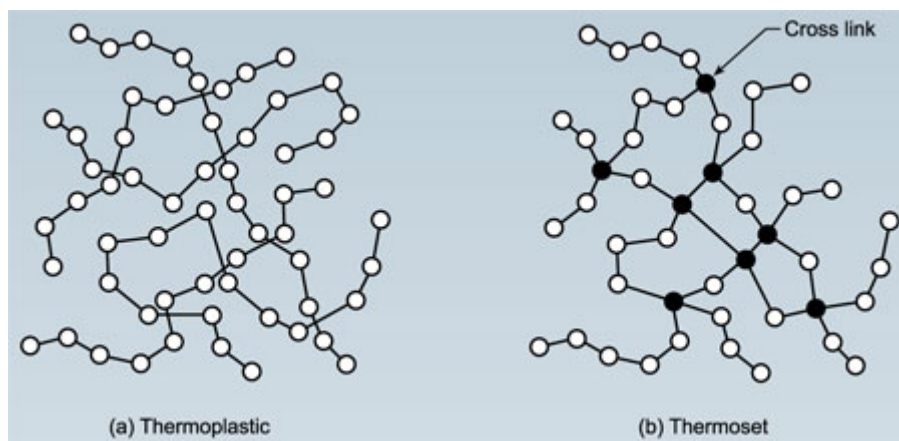


Figura 1 – Estrutura esquemática de termoplásticos (a) e de termoendurecíveis (b). [8]

Os plásticos têm uma importância cada vez maior e vital na nossa sociedade de consumo uma vez que podem ser utilizados em todas as áreas, desde a indústria automóvel, aeroespacial, ou de comunicações até aos produtos mais simples do dia-a-dia, numa variedade infindável de aplicações como embalagens, têxteis, tubos, espumas e mobiliário.

O aumento do consumo deste material justifica-se sobretudo pela sua baixa densidade, o que torna possível a produção de objectos leves, com condutividades térmica e eléctrica baixas, podendo ser utilizados como isoladores. Para além disso, são facilmente moldados em variadíssimas formas, exibindo boa resistência à corrosão e baixa degradabilidade, tornando-os materiais com grande durabilidade. A combinação de todas estas características e os custos reduzidos associados ao processamento de materiais plásticos, tornam o plástico um material bastante apelativo, apesar das suas propriedades menos desejadas como o elevado coeficiente de dilatação, a reduzida resistência mecânica ou o facto da sua estabilidade dimensional ser muito influenciada pela temperatura. [5-7]

A Figura 2 mostra um gráfico relativo ao consumo Europeu de plásticos em 2008, por sector.

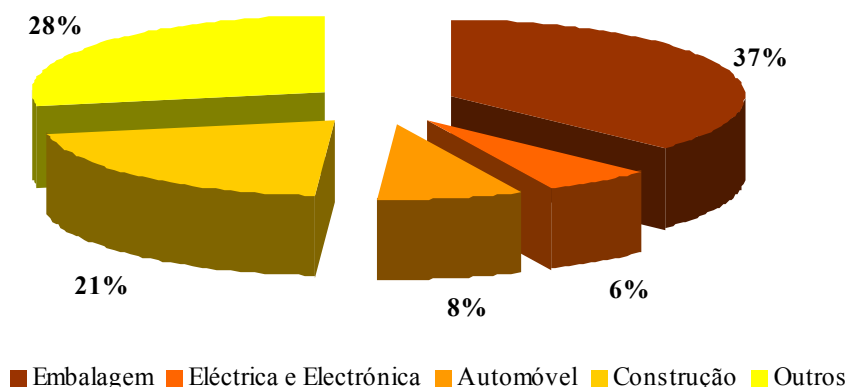


Figura 2 – Consumo de plásticos por sector na Europa (2008). [9]

A embalagem continua a ser a área de maior aplicação para os plásticos, representando cerca de 37% do total de consumo, seguindo-se a construção e demolição com 21%. A indústria automóvel representa cerca de 8% e o uso na electricidade e electrónica cerca de 6%. A utilização em medicina, lazer, agricultura e outras aplicações representam cerca de 28%. [9]

A Figura 3 representa um gráfico com a demanda de tipo de plástico na Europa, relativo ao ano de 2008.

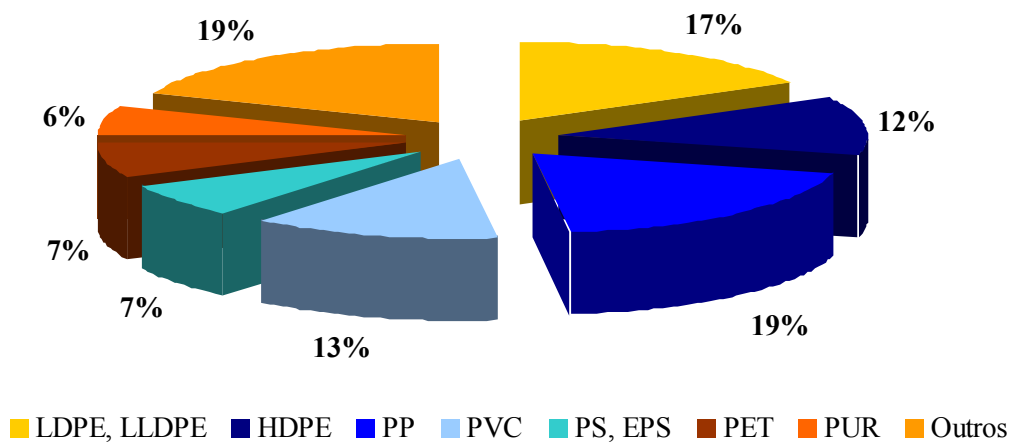


Figura 3 – Demanda de tipo de plástico na Europa em 2008 (total de 49.5 milhões de toneladas). [9]

Os plásticos mais usados em embalagens são o polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloreto de vinilo (PVC) e politereftalato de etilo (PET). Existem 5 famílias de plásticos muito numerosas, que juntas contam para cerca de 75% de toda a demanda de plásticos na Europa. [9]

3.2 Reciclagem

O consumo exacerbado de embalagens e outros produtos que integram plásticos na sua composição tem atingido valores demasiado preocupantes. Para além da matéria-prima ter uma origem limitada, é necessário definir metas e acções direccionadas ao tratamento e à gestão das enormes quantidades de lixo produzido diariamente a nível global. [5]

Surgiu assim a abordagem dos 3R's, que abarca as três principais acções a aplicar de forma a controlar a produção de resíduos, sendo que cada uma delas está direccionada para implementação em determinadas fases da vida de um produto e com custos diferentes. Esta política pressupõe 3 vagas de acção distintas: Reduzir, Reutilizar e Reciclar. [5,10]

A primeira delas (Reduzir) propõe a diminuição quer da quantidade quer da toxicidade dos resíduos produzidos. Com esta acção pretende-se limitar a quantidade de materiais que entram no fluxo de resíduos. A complexidade e variabilidade associadas aos inúmeros exemplos de materiais utilizados actualmente dificultam todo o processo de separação e reaproveitamento de produtos, sistema que para além dessa complexidade tem ainda que garantir a gestão de enormes quantidades. Esta abordagem deverá anteceder os seguintes (Reutilizar e Reciclar) não só por ser de implementação mais imediata como também por facilitar os passos subsequentes. [5,10,11]

Assim, esta acção poderá passar por uma das seguintes possibilidades: directamente no consumidor, agindo sobre os fabricantes ou através de actos legislativos. A primeira hipótese é de difícil implementação, sobretudo porque a maioria dos consumidores não compreende o impacto que os seus hábitos de consumo diários exercem sobre o meio ambiente. O acesso facilitado a materiais plásticos (sacos, embalagens) justifica-se pelo custo reduzido e pela versatilidade que lhes está associado. Desenvolveram-se hábitos de consumo cuja extinção ou minimização implicam uma sensibilização contínua sendo que os efeitos dessa modificação de costumes e rotinas só serão perceptíveis após largos anos.

A outra possibilidade será a de exercer pressão sobre os fabricantes no sentido de estimular ou até impor soluções mais eficientes para as embalagens que actualmente existem. Muitas embalagens e produtos utilizam um evidente excesso de material na sua concepção, facto que poderia ser utilizado como argumento para impor a utilização de materiais mais avançados ou eficientes. A redução na origem, não sendo apenas o uso de menos embalagem, consiste na minimização do consumo de materiais (uso de embalagens mais leves), na redução do consumo de energia e na eliminação do uso de substâncias nocivas ao ambiente, como por exemplo metais pesados e alguns solventes, na produção e transformação das embalagens. Trata-se de produzir uma embalagem para o mesmo fim mas com o menor impacto ambiental. A redução do consumo de material é normalmente obtida através da redução da espessura da embalagem e/ou optimização do seu formato. A norma europeia EN 13428:2000 “Packaging – Requirements Specific to Manufacturing and Composition – Prevention by Source Reduction” define “prevenção através da redução da origem” como “o processo para obtenção de uma embalagem primária, secundária ou terciária, para o mesmo fim e com

o mesmo desempenho e aceitação pelo consumidor, mas com o peso e/ou volume mínimo” [9]. No entanto, esta abordagem poderia significar que seria o consumidor a arcar com a tarefa de suportar economicamente esta restrição imposta aos fabricantes, tendo em conta que o preço final de muitos produtos seria superior. A concepção de alguns produtos poderia não ser tão eficaz como inicialmente previsto e essa constatação por parte do consumidor poderia minorar a imagem positiva desses produtos, o que significa que as possíveis reduções devem ser devidamente acauteladas, ou seja, a possível redução só deve ser efectiva se não implicar a perda significativa de propriedades. Ao reduzir a quantidade de plástico no fabrico das embalagens poupa-se não só matéria-prima como também energia, tanto no fabrico da embalagem como no seu transporte, pois o peso da embalagem também é reduzido. Tornar a embalagem mais leve resulta num menor impacto ambiental no transporte e menor peso da embalagem nos RSU. [5,10,11]

Sendo assim, importa alinhar, em simultâneo, acções numa outra direcção: Reutilizar. Na realidade, o principal objectivo da reutilização é o de minimizar o recurso aos materiais e à energia dispendida no seu processamento e reciclagem. Trata-se de uma abordagem para o problema que incita à utilização repetida de determinada embalagem ou produto, sem que se evidencie uma diminuição das suas propriedades.

A reutilização, de acordo com o artigo 2º do decreto-lei nº 366/97 de 20 de Dezembro, é definida como qualquer operação pela qual uma embalagem, concebida e projectada para cumprir, durante o seu ciclo de vida, um número mínimo de viagens ou rotações, é enchida de novo, com ou sem apoio de produtos auxiliares presentes no mercado que permitam o novo enchimento da própria embalagem, ou reutilizada para o mesmo fim para que foi concebida. A reutilização das embalagens pode ser feita individualmente, em casa, dando um novo uso às embalagens que já não podem ser utilizadas para a sua função primária, ou então pode ser feita a nível industrial, levando as embalagens desde o consumidor até à empresa que as vais encher novamente. Contudo, esta segunda possibilidade só terá um efeito ambiental positivo se a distância percorrida for reduzida. Reutilizar tantas vezes quanto possível a mesma peça sem antes que ocorra uma diminuição sensível do seu desempenho, como por exemplo os sacos de plástico dos supermercados, podem ser reutilizados várias vezes para a mesma função.

No entanto, há cuidados que devem ser acautelados antes de reutilizar os produtos. As embalagens de plástico para alimentos e bebidas absorvem mais contaminantes do que as de vidro. Esses contaminantes podem posteriormente ser transmitidos ao alimento que se pretende embalar ou ao produto que se deseja proteger pelo que é essencial a definição de protocolos analíticos que clarifiquem e confirmem que após a limpeza, os níveis de contaminantes são suficientemente reduzidos de forma a não adulterar o conteúdo da embalagem cuja utilização se repete. Esta forma de controlo pode ser feita pelo consumidor através do retorno das embalagens reutilizáveis nas lojas ou então podem ser colectadas em casa pelos distribuidores. [11]

A estratégia da reutilização também possui algumas limitações, pois muitas das aplicações de plásticos não são possíveis de reutilizar devido às impurezas introduzidas no seu uso inicial, como as embalagens usadas em alimentos, produtos farmacêuticos, ou como coberturas para agricultura e sacos do lixo. [5]

A reutilização pode contribuir significativamente para a redução dos resíduos sólidos mas também acarreta custos ambientais e económicos que devem ser ponderados face às condições locais e face a imperativos de mercado ligados às exigências de conveniência e segurança dos consumidores. [10]

Tendo todas estas perspectivas aplicadas paralelamente a reciclagem afirma-se como uma solução necessária e obrigatória. O termo *reciclagem* é genericamente utilizado para designar o reaproveitamento de materiais beneficiados como matéria-prima para um novo produto. Ou seja, a mera definição do processo já é indicativo de um dos seus principais benefícios: a minimização da utilização de fontes naturais, muitas vezes não renováveis. Para além disso, há que reforçar que mesmo face às restantes alternativas a reciclagem também apresenta benefícios quando comparada com o recurso a aterros ou à incineração, tendo em conta que é responsável pela minimização da quantidade de resíduos que necessitam de tratamento final. Uma peça que anteriormente era tida como resíduo, sem qualquer valor associado, é agora entendida como um recurso valioso, potenciadora de benefícios ambientais, económicos e até sociais. [5,10,11]

Este processo permite aglomerar muitas das vantagens que os restantes “R’s” possuem, uma vez que tanto facilita a redução de matéria-prima consumida e necessária, como

permite a reutilização de materiais ou produtos, através do seu reproprocessamento. Assim, pela reciclagem existe uma evidente redução na quantidade de material necessário bem como poupança de energia, paralelamente a uma prevenção da emissão de muitos gases poluentes para a atmosfera e para a água.

Quando especificamente aplicada aos materiais plásticos, a opção “reciclagem” é igualmente essencial para a sustentabilidade dos sistemas, apesar de ainda apresentar algumas limitações na sua implementação. Uma parte substancial da reciclagem permanece em estudo, sobretudo no que diz respeito à utilização de compatibilizadores e estabilizadores na reciclagem de misturas de plásticos, que possuem mais do que um polímero na sua composição. Ainda assim, trata-se de uma tecnologia que permite a obtenção de materiais cujas propriedades se aproximam das apresentadas pelos que os originam, apesar da gestão que lhes está associada ser relativamente complexa. [11,12]

Segundo a norma ASTM D 5033-90 (2000), as tecnologias de reciclagem para os diferentes materiais podem ser divididas em 4 tipos: [12,13]

(1) Reciclagem primária ou pré-consumo, que “envolve o processamento dos resíduos em produtos com características semelhantes aos produtos originais. Pode ser considerada in-situ, quando os resíduos são gerados no próprio local de produção ou transformação, ou por outras empresas transformadoras. A matéria-prima é de fonte confiável e isenta de impurezas.” [13]

Uma vez que envolve resíduos limpos, não contaminados e de um único tipo, assegura grande simplicidade e baixo custo. Apesar de esta ser uma técnica popular, como o material é reproprocessado, geram-se frequentemente produtos de degradação, quando comparamos com os materiais virgens, devido às alterações químicas que ocorrem durante o processamento ou em serviço. [7,12]

(2) Reciclagem secundária ou pós-consumo, que “envolve o processamento de resíduos em materiais com características diferentes dos originais. Geralmente são materiais pós-consumo, que possibilitam altos níveis de contaminação.” [13]

Este tipo de reciclagem pode seguir duas vias, sendo que uma delas compreende a separação do plástico dos seus contaminantes para posteriormente segregar os plásticos em tipos genéricos, tirando vantagens da sua forma, densidade, cor e/ou propriedades eléctricas. A outra via possível consiste em separar os plásticos dos seus contaminantes associados e reciclá-los como uma mistura sem segregação. Contudo, a incompatibilidade termodinâmica dos polímeros quimicamente diferentes leva a um desempenho mecânico pobre das misturas resultantes. Este obstáculo poderá ser ultrapassado quer por modificação dos resíduos de plástico de forma a melhorar o desempenho mecânico (maioritariamente por compatibilização) ou através da utilização de equipamento especial para as misturas fundidas dos plásticos misturados (homogeneização, sujeitando-os a uma taxa de corte elevada a uma temperatura elevada, por um período de tempo curto). [7,12] Na Figura 4 observa-se um esquema do processo de reciclagem secundária.

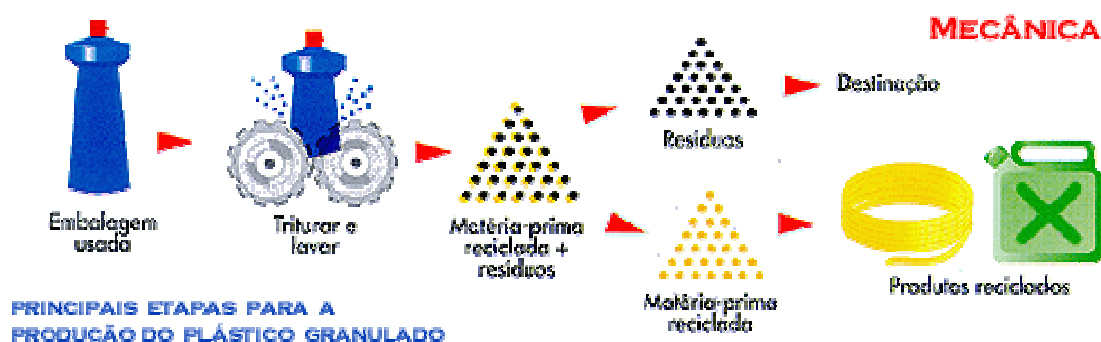


Figura 4 – Esquema do processo de reciclagem secundária, pós-consumo ou mecânica. [14]

- (3) Reciclagem terciária ou reciclagem química “envolve a produção de produtos químicos e combustíveis a partir de resíduos, por meio de processos termoquímicos, pirólises, hidrólises ou conversão catalítica, converte os materiais em matérias-primas.” [13]

Durante este processo as cadeias de polímero sofrem divisão, o que resulta em produtos químicos de baixa massa molecular ou mesmo nos intermediários originais (monómeros) para depois serem usados novamente na polimerização. [7] Os resíduos plásticos são convertidos em matérias-primas e recuperados como tal, fazendo com que

seja perdido o valor original adicionado à matéria-prima para a converter numa resina. [12] A Figura 5 mostra esquematicamente as etapas do processo de reciclagem terciária.

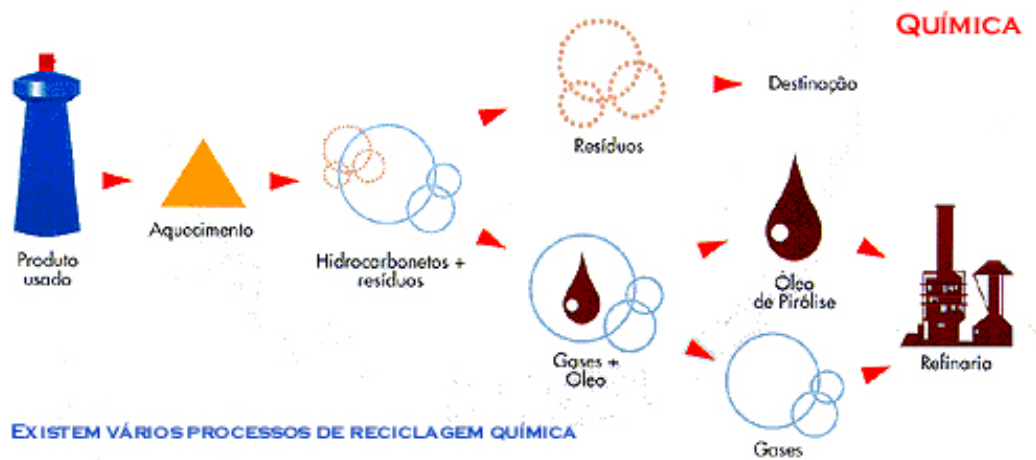


Figura 5 – Esquema do processo de reciclagem terciária ou química. [14]

(4) Reciclagem quaternária ou Incineração “recupera a energia contida nos resíduos plásticos por meio da queima.” [13] Este tipo de reciclagem consiste na redução dos resíduos plásticos, maioritariamente provenientes da recolha selectiva, a resíduos inertes, através da queima a altas temperaturas, com possível recuperação de energia. O conteúdo energético poderá ser recuperado, pelo menos em parte, apenas uma vez, através da queima do material dos resíduos num incinerador. [7,12] Na Figura 6 está representado um esquema com várias etapas relativas ao processo de reciclagem quaternária.

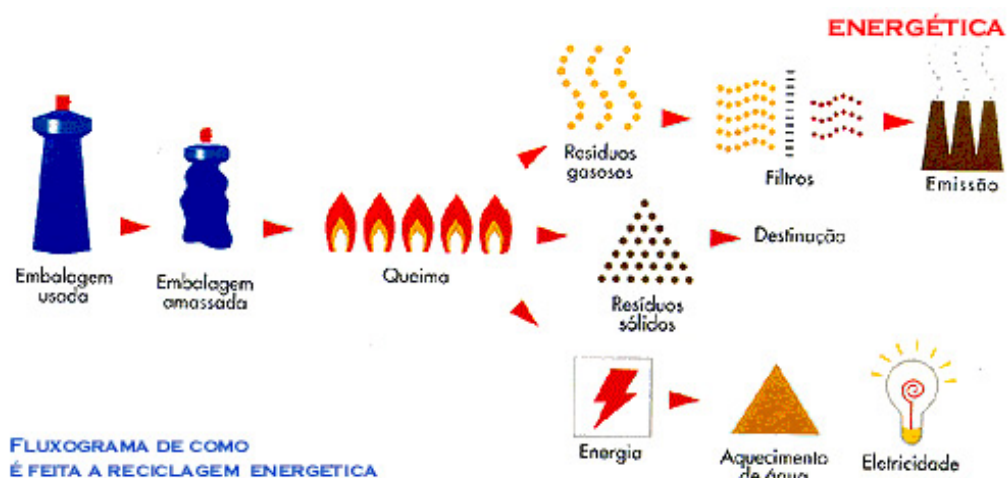


Figura 6 – Esquema do processo de reciclagem quaternária ou energética. [14]

À medida que os programas de reciclagem se foram desenvolvendo tornou-se aparente a necessidade de separar os recipientes para serem depois reciclados. A Sociedade da Indústria de Plásticos (SPI) adoptou um código de identificação de resinas, através do qual foi atribuído um número correspondente a cada resina mais comum usada em embalagens, que se encontra estampado na base das mesmas. Apesar de esta marca não garantir a reciclagem, este código serve pelo menos para encorajar ao maior uso da reciclagem. [5,7].

A Tabela 1 apresenta uma lista de números associados a polímeros de grande utilização em embalagem, com a indicação das principais áreas de aplicação enquanto materiais virgens e após reciclagem secundária. [15,16]

Tabela 1 – Símbolos com o código da “Society of Plastics Industry” para os diferentes plásticos de embalagens e respectivas aplicações em embalagem e em produtos reciclados. [15,16]

Plástico	Características	Aplicações em embalagem	Produtos reciclados
	Dureza, barreira a gases e humidade, transparência, resistente ao calor.	Garrafas para bebidas leves, água, refrigerantes, cerveja, elixir bucal, pickles.	Fibras, roupa, filme e folha, carpetes.
	Dureza, rigidez, resistência a químicos e à humidade, permeabilidade a gases, fácil de processar.	Garrafas de sumo, leite, água, e detergentes da roupa e loiça, sacos de compras e do lixo.	Garrafas de detergente líquido, champô e óleo de motor, mesas de picnic.
	Versatilidade, transparência, fácil de misturar, dureza, resistente a óleos, gordura e químicos.	Isolamento de fios e tubos, embalagem de comida, filme e folha, tubos e molduras de janelas.	Caixas eléctricas, cabos, cones de tráfico, embalagens, painéis, azulejos e capachos.
	Fácil de processar e de selar, dureza, flexibilidade, barreira à humidade.	Sacos para pão e comidas congeladas, garrafas de espremer, como mostarda e mel.	Envelopes de remessa, azulejos para o chão, mobília.
	Resistência ao calor, a químicos, a gordura e óleo, é versátil, barreira a gases.	Copos de iogurte e margarina, garrafas de medicina.	Caixas de bateria de automóveis, luzes de sinalização, cabos de bateria, escovas e caixotes.
	Versatilidade, isolamento, transparência, facilmente moldável.	Aplicações para serviço de comidas, caixas de ovos, copos, pratos, talheres.	Termómetros, isolamento térmico, caixas de ovos, utensílios, régua.
	Dependendo da resina ou combinação de resinas.	Garrafas reutilizáveis e alguns sumos de fruta.	Garrafas, plastic lumber.

3.3 Plásticos de Embalagem

Nas próximas páginas faz-se uma descrição breve dos plásticos mais utilizados em embalagens, acompanhada de imagens ilustrativas dos mesmos.

3.3.1 PET - Politereftalato de etileno

O PET é um poliéster termoplástico de dureza elevada, rígido, resistente ao desgaste, possui excelente transparência, é dimensionalmente estável, resistente a produtos químicos, óleos e gorduras, tem excelentes propriedades de barreira a gases e à humidade e boas propriedades dieléctricas. A sua resistência à tracção e a estabilidade térmica aumentam substancialmente com o aumento da cristalinidade e orientação. [17,18]

As boas propriedades de barreira a gases e à humidade do PET, juntamente com o facto de ser rígido e transparente, tornam-no ideal para garrafas de bebidas. A sua elevada resistência ao calor combinada com excelentes propriedades mecânicas e inércia química torna-o especialmente adequado para embalagens de alimentos pré-cozinhados e saquetas de alimentos para aquecer dentro da embalagem, que estão em contacto com alimentos a temperatura elevada. Outros usos comuns para o PET, que se podem observar na Figura 7, incluem garrafas de água, fibras para roupa, carpetes e fitas. O PET está actualmente a substituir o HDPE em muitas aplicações, tais como garrafas de champô. [6,18]



Figura 7 – Embalagens em PET (esquerda), garrafas de PET de cores mistas (centro) e fitas de PET de uma só cor (direita). [18,19]

3.3.2 PEAD - Polietileno de Alta Densidade

As características gerais do PEAD são excelentes propriedades barreira à humidade, excelente resistência a produtos químicos, a sua flexibilidade (de rígido a semi-flexível), boa permeabilidade a gases e uma superfície suave e cerosa. As garrafas pigmentadas de PEAD têm geralmente melhor resistência à fissuração sob tensão e a químicos do que as garrafas feitas de PEAD não pigmentado. [6,18]

A excelente resistência química do PEAD torna-o ideal para embalagem de químicos caseiros e industriais, tais como detergentes, lixívia e ácidos. O seu alongamento moderado e as características de resistência elevada tornam-no especialmente adequado para sacos de compras, como os que se podem encontrar na maioria dos supermercados. Outros usos comuns incluem filme, especialmente para embalagens de alimentos de snacks, garrafas de leite e bebidas não-carbonatadas, embalagens de margarina, brinquedos, baldes, tubos rígidos, caixotes, plastic lumber (madeira de plástico), mobiliário de jardim, vasos para plantas e sinalização. Como o PEAD é permeável a gases, não é adequado para aplicações nas quais se exija barreira ao oxigénio e ao dióxido de carbono. [18] A Figura 8 mostra exemplos de embalagens variadas, garrafas e contentores em PEAD.



Figura 8 – Embalagens em PEAD (esquerda), garrafas de PEAD de cores mistas (centro) e contentores de PEAD (direita). [18,19]

3.3.3 PVC - Policloreto de vinilo

O PVC é termicamente sensível, portanto a história térmica do polímero deve ser cuidadosamente controlada de forma a prevenir a decomposição. Daí que sejam

geralmente adicionados estabilizadores térmicos e estabilizadores UV ao PVC. Existem duas formas básicas do PVC: rígido e flexível. O PVC rígido é um polímero não modificado que exibe rigidez elevada, apresentando-se mais forte e duro do que o PE e o PP. O PVC flexível é modificado através da adição de plasticizadores de baixa massa molecular de forma a flexibilizar o polímero, baixando a Temperatura de Transição Vítreia (T_g). As resinas de PVC são geralmente misturadas com muitos aditivos de forma a melhorar as suas propriedades e de forma a produzir uma vasta gama de plásticos, sendo que estes aditivos incluem estabilizadores, cargas (como talco, carbonato de cálcio e argila, para diminuir o custo), lubrificantes, pigmentos e plasticizadores. [6,17]

As propriedades do PVC dependem da orientação das suas cadeias e dos aditivos que lhe são adicionados, mas usualmente é um polímero permeável ao oxigénio, com transparência elevada, coesão mecânica e resiliência, resistente aos detergentes, possui boa aderência ao fecho de embalagens e é selável por alta frequência (embalagens com líquidos). As propriedades gerais do PVC são excelente transparência, dureza, rigidez (flexível quando plasticizado), boa resistência química, estabilidade de longo termo, boa resistência às condições climáticas, propriedades eléctricas estáveis, baixa permeabilidade a gases. É usado em aplicações de embalagens na forma de filme retráctil ou rígido e garrafas, podendo ser aplicado em embalagens de champô, óleos lubrificantes e anti-congelante de automóveis. Outros usos comuns incluem perfis para janelas, garrafas de champô e óleos vegetais, cartões de crédito, fios e cabos, coberturas de chão, produtos em pele sintética, coberturas, sacos de sangue e tubos médicos. [18] A Figura 9 mostra exemplos de embalagens, rolos de filme e resíduos de produção PVC.



Figura 9 – Embalagem em PVC (esquerda), rolos de filme de PVC (centro) e resíduos de produção em PVC (direita). [18,19]

3.3.4 PEBD - Polietileno de Baixa Densidade

As propriedades gerais do PEBD são a flexibilidade, é translúcido, macio, risca facilmente, possui baixo ponto de fusão, propriedades eléctricas estáveis, boas propriedades de barreira à humidade, pode ser colorido e impresso, e quando deformado, alonga antes de rebentar. Devido à sua flexibilidade, resistência ao impacto e ductilidade, o PEBD é usado predominantemente na produção de filmes para implementação em sacos de hipermercado e de roupa, filmes para a agricultura, filmes de embalagem e filme com bolhas de ar para embalagem de peças. Existem também algumas situações de aplicações deste polímero em garrafas flexíveis, aplicações em cabos e fio e algumas tampas de garrafa. [18] Na Figura 10 podem-se observar alguns exemplos de aplicações do PEBD.



Figura 10 – Embalagem em PEBD (esquerda), filme em PEBD com cores mistas (centro) e filme imprimido em bobine em PEBD de resíduos de produção (direita). [18,19]

3.3.5 PP – Polipropileno

O PP é um termoplástico com baixa densidade, boa flexibilidade e resistência a produtos químicos, à abrasão e à humidade. É relativamente duro mas flexível, com elevada resistência à fadiga, possui uma superfície cerosa e é translúcido, podendo ser colorido e impresso. Tem excelentes vantagens de processamento e desempenho. [6,17,18]

O PP encontra-se num grande número de aplicações, desde embalagem rígida a flexível, a fibras para panos e carpetes, até peças grandes moldadas para produtos automóveis e

de consumo, tais como revestimento de baterias de automóvel e pára-choques. Outros usos comuns incluem garrafas de ketchup, embalagem de margarinas e iogurtes, sacos de batatas fritas, palhinhas de beber, caixotes, vasos de plantas. [18] A Figura 11 mostra exemplos de produtos em PP.



Figura 11 – Embalagem em PP (esquerda), caixas de PP empilhadas em paletes (centro) e filme de PP branco (direita). [18,19]

3.3.6 PS – Poliestireno

Pode apresentar aspectos muito diversos, desde rígido, transparente e quebradiço a opaco e com alguma flexibilidade. Também possui estabilidade dimensional elevada, baixa absorção de humidade, alto brilho e boas propriedades eléctricas. Como é quebradiço é geralmente copolimerizado ou misturado com outros plásticos de forma a obter melhorias nas suas propriedades, contudo é muito afectado por gorduras e solventes, e é quebradiço e permeável aos gases e ao vapor de água. [17]

O PS é um plástico versátil que pode ser produzido na forma rígida ou na forma de espuma. Os usos mais comuns do PS rígido incluem embalagens de iogurte, cones para gelado, tabuleiros de comida rápida, talheres descartáveis, caixas de vídeos e brinquedos frágeis de baixo custo. O PS expandido (EPS) tem como propriedades gerais a baixa densidade aparente, por se encontrar na forma de espuma, a dureza, o excelente isolamento térmico, a capacidade de absorver o impacto, sendo no entanto susceptível à acção de gorduras e solventes. [6,18] Os usos do EPS incluem caixas de ovos, tabuleiros de comida, copos para bebidas quentes, embalagem de protecção para peças frágeis e

isolamento. [18] Alguns exemplos de usos comuns do PS nas suas diferentes formas encontram-se na Figura 12.



Figura 12 – Embalagem em PS (esquerda), tabuleiros para sementes em HIPS (centro-esquerda), resíduos de produção em PS (centro-direita) e EPS compactado (direita). [18,19]

3.3.7 Outros

Existem muitos outros polímeros para além dos seis mais comuns, que possuem uma gama de usos muito vasta no sector de engenharia. Exemplos incluem o nylon (PA), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) e policarbonato (PC). Os objectos multicamada ou os que têm uma mistura de polímeros também se encontram nesta categoria. [18] De uma forma geral, estes produtos podem ser usados em peças para automóvel, chinelos, pneus, acessórios desportivos e náuticos, plásticos especiais e de engenharia, CDs, electrodomésticos, corpos de computadores, etc. Como principais benefícios é de ressalvar a sua flexibilidade, leveza, resistência à abrasão e flexibilidade de design. Na Figura 13 observam-se exemplos de aplicações de alguns plásticos incluídos nesta categoria.



Figura 13 – ABS regranulado (esquerda), resíduos de produção em acetato de celulose (centro) e fibras de nylon (direita). [18,19]

4 ESTADO DA ARTE

4.1 Situação da Recuperação de Resíduos Plásticos em Portugal

A abordagem face ao tratamento de resíduos em Portugal tem mudado nos últimos anos, devido a factores tão diversos como a atitude da sociedade em relação ao ambiente, o aparecimento de legislação Europeia e Nacional em relação aos resíduos, novas medidas políticas levadas a cabo pelas autoridades nacionais, regionais e municipais que têm a seu cargo a gestão dos resíduos, aumento da cooperação regional e o aparecimento de novas tecnologias para o tratamento dos resíduos. [20]

Em 1997 foram estabelecidos objectivos para 2000 e 2005 através da criação do Plano Estratégico Português para gestão dos RSU (PERSU), cuja estratégia tinha como finalidade a erradicação total de lixeiras em céu aberto e a instalação de aterros e incineradoras, em paralelo com uma política de recuperação de resíduos biodegradáveis através de compostagem e um aumento significativo da reciclagem. Foram criados vários Sistemas de Gestão dos RSU (SGRSU) para tratamento de RSU e foi legalmente imposta a concretização do plano mencionado. Tais entidades foram criadas através de financiamento público, unindo vários Municípios de forma a facilitar a implementação da maior parte dos projectos que tinham sido previstos. Em 2003, existiam 30 SGRSU em Portugal, cobrindo o território nacional por inteiro. [20]

Com a presente estrutura de gestão de RSU, as responsabilidades são normalmente partilhadas por diferentes entidades, nomeadamente os municípios, os SGRSU e o Sistema Ponto Verde (SPV). Estas entidades guiam as suas actividades de acordo com a legislação e políticas ditadas pelo Ministério do Ambiente (MA). As actividades de gestão são controladas e supervisionadas pelo Instituto Nacional de Resíduos (INR). [20]

Por definição legal, estabelecida pelo Ministério Português do Ambiente, os resíduos sólidos urbanos (RSU) são “os resíduos domésticos ou outros resíduos semelhantes, em razão da sua natureza ou composição, nomeadamente os provenientes do sector de

serviços ou de estabelecimentos comerciais ou industriais e de unidades prestadoras de cuidados de saúde, desde que, em qualquer dos casos, a produção diária não exceda 1100 L por produtor”. [21]

A colecta dos resíduos misturados está sob a responsabilidade dos municípios, e a responsabilidade para colecta separada varia de região para região, podendo ser feita pelos municípios, o SGRSU e companhias aprovadas. Os SGRSU são responsáveis pelo tratamento do lixo, recuperação e eliminação. A responsabilidade dessas entidades consiste na separação do resíduo de embalagens recolhido separadamente. Após separação, o resíduo de embalagens é dirigido ao Sistema Ponto Verde. A Sociedade Ponto Verde (SPV), licenciada pelo Governo, é a entidade gestora do Sistema Integrado de Gestão de Resíduos de Embalagens (SIGRE) e tem como função co-financiar as operações de recolha selectiva e triagem de embalagens usadas, promovendo a recolha selectiva, a retoma e a reciclagem de resíduos a nível nacional. [20,22] A Figura 14 apresenta o tipo de embalagens que devem ser colocadas no ecoponto amarelo.



Figura 14 – Regras de separação para plástico e metal. [22]

O Sistema Ponto Verde abrange 99.7% da população portuguesa, 99.3% do território nacional e 97.4% dos concelhos. Os resultados para a quantidade de embalagens recolhidas pela Sociedade Ponto Verde ao longo dos últimos 10 anos são apresentados na Tabela 2. [22]

Até ao final de 2011 Portugal tem de cumprir uma série de objectivos, através da SPV, e que incluem: [22]

- Valorizar 60% do peso total dos resíduos de embalagens colocadas no mercado;
- Reciclar um mínimo de 55% desses resíduos;
- Reciclar um mínimo de 60% de vidro, 60% de papel/cartão, 50% de metal, 22.5% de plástico e 15% de madeira.

Tabela 2 - Resultados da Sociedade Ponto Verde para a reciclagem de embalagens em Portugal (em toneladas de resíduos de embalagens). [22]

Ano/Material	Plástico	Vidro	Papel/Cartão	Metal	Madeira	Total
1998	280	491	483	240	0	1495
1999	1003	17814	4032	586	42	23477
2000	4236	56617	30332	11720	98	103003
2001	10870	68275	71546	19493	2439	172622
2002	15151	75681	79692	20344	2635	193502
2003	20534	91141	88680	14670	3655	218679
2004	26018	105911	119031	14979	4893	270832
2005	32114	120917	164473	24926	6163	348594
2006	24860	133292	165013	31200	15468	369833
2007	33396	151111	217343	35568	27161	464581
2008	53436	168215	247067	37855	28462	535035

No que se refere aos plásticos, a evolução da quantidade de resíduos recolhidos ao longo dos últimos 10 anos, segundo a SPV, está apresentada na Figura 15.

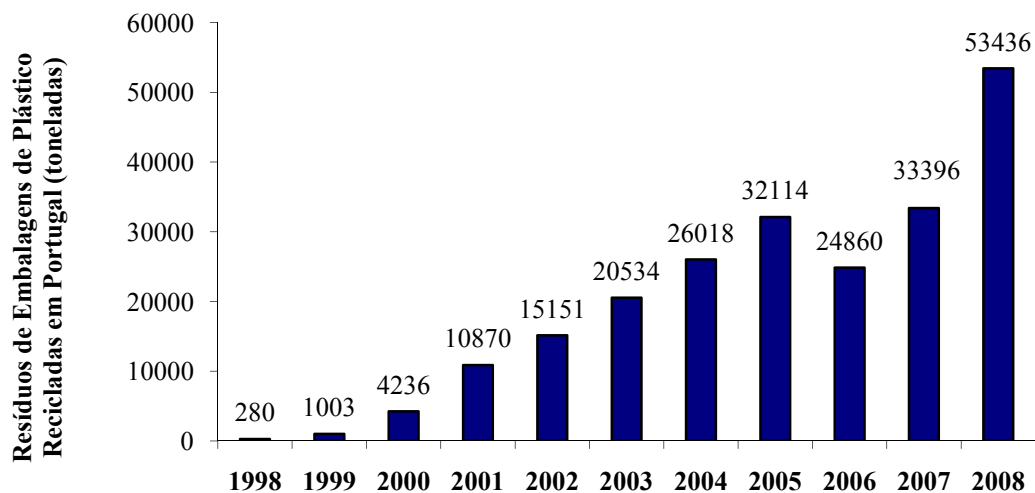


Figura 15 – Quantidade de resíduos de embalagens de plástico recicladas em Portugal ao longo dos últimos 10 anos (em toneladas) – Resultados da SPV. [22]

Contudo, é uma responsabilidade de todas as entidades envolvidas na gestão de RSU organizar campanhas que desenvolvam conhecimento e atitude positiva dos cidadãos no que diz respeito ao ambiente, à necessidade de reciclagem e à participação activa. [20]

4.2 Separação Física de Plásticos

Como já foi referido anteriormente no capítulo da Introdução, o estudo de dissolução selectiva realizado neste trabalho teve o objectivo principal de quantificar e identificar os plásticos presentes nas fracções das misturas de plásticos separadas por processos mineralúrgicos no IST. Por este motivo justifica-se a apresentação sumária dos métodos de separação mineralúrgicos de misturas de plásticos, em particular os utilizados no presente projecto pelo IST. Estes métodos são baseados em separação gravítica e por densidades, tal como a mesa oscilante, a flutuação, a elutriação e a jigagem. Neste Estado da Arte serão abordados os métodos mais aplicados e estudados na separação de plásticos e no trabalho realizado até ao momento pelos colegas do IST. Apesar do estudo dos métodos referidos não ser o objectivo deste trabalho, o conhecimento dos fundamentos destes é importante para a compreensão do processo desenvolvido no PIEP e dos resultados obtidos.

As **técnicas de separação física** de plásticos, podem ser divididas em duas categorias principais, a **triagem automática**, ou separação objecto a objecto, também designada de macro-separação, e a **separação de materiais granulados**, também designada de micro-separação, separação mecânica ou separação em massa.

Relativamente à triagem automática, esta técnica está relacionada com a separação de objectos inteiros tal e qual se apresentam, sem fragmentação prévia, e inclui a espectroscopia de Infravermelhos, raios-X, identificações a laser e os sistemas de marcação de resinas. A **separação de materiais granulados** lida com a separação após fragmentação e inclui os sistemas baseados em diferença de densidades, flutuação por espumas, mesa oscilante, elutriação e jigagem.

Estes dois conjuntos de técnicas, para além de serem utilizadas independentemente, também se complementam em algumas instalações, que começam por fazer uma triagem dos objectos maiores, por tipo de material, sendo que após a granulação se realiza a afinação da separação. [23]

4.2.1 Triagem Automática

A **triagem automática** consiste na identificação do material que constitui um objecto com base na reflexão ou transmissão de dado tipo de radiação emitida por sensores e sua separação com recurso a actuadores. Estes sistemas são capazes de separar objectos com base na composição e/ou cor do material, calibre e forma. Apesar de não ser necessária a fragmentação do material é necessário ter em atenção que no caso de peças que sejam constituídas por mais de um material, há que “libertar” os diferentes materiais, quer através de triagem manual quer através de fragmentação (como, por exemplo, no caso das tampas e dos rótulos das garrafas de bebidas, que são geralmente feitos num material diferente do da própria garrafa).

Muitos equipamentos de triagem automática funcionam com base na técnica de **espectroscopia de infravermelho próximo** (NIR, near infra red), que consiste na exposição dos objectos a radiação NIR. Tendo em conta que cada tipo de plástico absorve a luz de uma forma característica, que é detectada pelos sensores, quando a radiação infravermelha é reflectida pela superfície do plástico, são medidas as bandas de absorção de infravermelho características do plástico (Figura 16). Estas medições são depois comparadas com espectros de referência para determinação do tipo de polímero. Para além de ter capacidade para distinguir diferentes tipos de polímeros, esta técnica consegue detectar estruturas de compósitos ou objectos com camadas múltiplas de diferentes materiais. Esta é a técnica usada na Selenis Ambiente para separação de garrafas de PVC de garrafas de outros polímeros e na separação de garrafas brancas de garrafas de cor. [23-25]

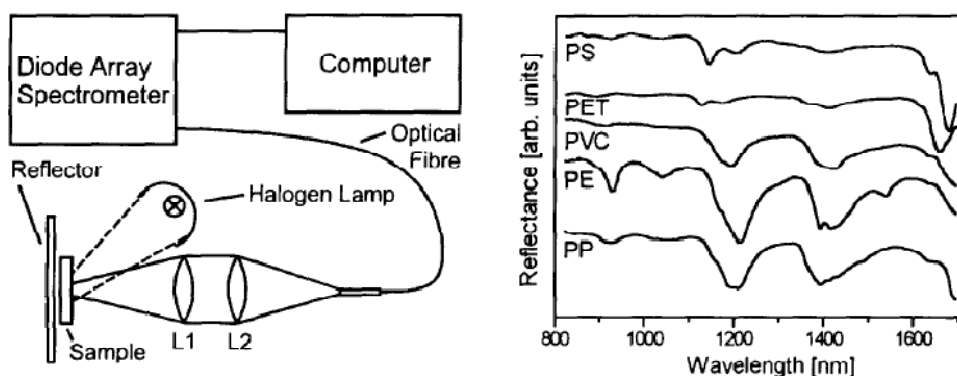


Figura 16 – Esquema de um espectrofotómetro (à esquerda) e espectros típicos dos 5 tipos principais de plásticos encontrados em resíduos domésticos (à direita). [24]

As **técnicas de transmissão e reflexão de raios-X**, permitem detectar componentes e aditivos com átomos pesados como o Cl, Br, Cd, Pb, etc., funcionam de forma semelhante às técnicas de infravermelho, através da exposição dos plásticos desconhecidos a radiação de determinado comprimento de onda. A maior parte desta tecnologia está a ser aplicada na separação de PVC, pois os átomos de cloro no PVC dão origem a um pico único no espectro de raios-X e que é facilmente identificado. Assim, esta técnica pode ser utilizada para separar garrafas de PVC de garrafas de PET, porque os sensores de raios-X detectam um elemento simples, o átomo de cloro característico do PVC. Não é possível, contudo, identificar outros tipos de resinas de plástico comumente utilizadas nas embalagens. [23,26-28]

A tomografia de raios-X também permite detectar a presença de materiais não-plásticos entre os resíduos de plástico. Como cada material tem uma difracção característica na imagem de raios-X, esta propriedade é utilizada para detectar resíduos não-plásticos e lixo, como se pode observar na Figura 17, em que os líquidos apresentam uma coloração verde, os metais uma cor azul e os diferentes plásticos apresentam coloração vermelha. [27]



Figura 17 – Imagens obtidas por raios-X usadas na separação de materiais plásticos de outros resíduos não-plásticos. [27]

4.2.2 Separação de Material Granulado

Tal como o título indica, as **técnicas de separação de material granulado** utilizam-se após fragmentação do conjunto dos resíduos a separar. Apesar de existir uma vasta quantidade de referências bibliográficas sobre estas técnicas, neste Estado da Arte serão resumidas apenas aquelas que foram utilizadas neste trabalho.

Para que os plásticos possam ser separados de forma eficiente, é necessário que exista entre eles uma diferença significativa numa dada propriedade física que os caracteriza, como por exemplo a densidade, o calibre, a forma, a energia superficial ou a rugosidade. Algumas destas propriedades são características do material e não se podem modificar, como é o exemplo da densidade, mas outras, como a energia superficial, podem ser alteradas devido à presença de aditivos ou contaminantes. É também de salientar que a presença, teor e características dos aditivos pode influenciar fortemente a separabilidade de plásticos.

É frequente dividir os processos de separação de material granulado em duas categorias: **técnicas de separação por via húmida** e **técnicas de separação por via seca**, conforme a separação ocorra no seio de um líquido (água ou outro) ou no ar. As técnicas de separação por via húmida apresentam algumas desvantagens relativamente às que se efectuam por via seca, pois envolvem a utilização de água que tem que ser geralmente recirculada e, quando o processo envolve produtos químicos, tem que ser posteriormente tratada. Podem ainda ser necessários reagentes químicos, como os depressores na flutuação por espumas, que, para além da possibilidade de apresentarem carácter nocivo para o ambiente, podem ser caros. Estes métodos exigem a secagem do material após a separação. Contudo, como a maioria dos resíduos de embalagens, principalmente os provenientes da recolha selectiva, se encontram geralmente sujos e contaminados, a lavagem do material é um passo essencial antes do processo de separação, não trazendo neste caso desvantagens ao processo de separação por via húmida. As técnicas de separação por via seca têm como vantagens os baixos custos de operação e um impacto ambiental pouco significativo, uma vez que não necessita de água, reagentes químicos ou de secagem. Contudo, para o caso dos resíduos provenientes da recolha selectiva, como os materiais têm sempre de ser lavados antes da

separação, estas técnicas podem não ser uma vantagem pois é necessária a secagem muito eficaz da água da superfície das partículas. [23,29]

Entre as **técnicas de separação por via húmida** encontram-se os processos de separação gravítica, que se baseiam na diferença de densidade dos materiais a separar. Estes processos têm geralmente custos de capital e operacionais reduzidos, e são processos “amigos do ambiente”, se os caudais de água utilizados forem recirculados e reciclados, já que não utilizam reagentes químicos. Os processos de separação gravítica que têm sido usados no processamento de resíduos são a separação densitária e, em particular, a separação em meio denso, a jigagem, a mesa oscilante, os hidroclassificadores e os hidrociclones.

A **separação densitária** é o método mais utilizado nas instalações de reciclagem de plásticos. O método consiste em introduzir os plásticos num tanque com água ou outro líquido, solução ou suspensão. Os materiais com densidade superior à do meio (líquido, solução ou suspensão) afundam e os menos densos flutuam. Para que este método seja eficiente é necessário que os materiais a separar apresentem um diferencial de densidade mínimo, sendo a facilidade e eficiência da separação tanto maiores quanto maior este diferencial.

É este o método comumente utilizado na separação das poliolefinas (polietileno e polipropileno) dos restantes plásticos usados em embalagens, usando água como meio. A separação entre si de plásticos mais densos que a água pode ser feita usando uma solução (por exemplo, solução de cloreto de cálcio, zinco ou magnésio em água) ou uma suspensão de material finamente moído (por exemplo, magnetite, ferrosilício ou outra) em água. O material a usar na suspensão deve ser escolhido de modo a que seja fácil a sua recuperação (por exemplo, por separação magnética), já que parte da suspensão acompanha os produtos flutuado e afundado. É possível, com este método, obter separação de materiais com massa específica até cerca de $1,4 \text{ g/cm}^3$. Alguns plásticos, como PVC e PET, possuem densidade aproximada, parcialmente sobreposta, não podendo ser separados por este método. [30]

A **jigagem** é um processo de separação que se baseia no movimento na vertical de um leito de partículas, colocado sobre um crivo imerso em água, que é intermitentemente

fluidizado, graças a um movimento alternativo (que caracteriza o ciclo de jigagem) que é induzido à água por meio de um dispositivo como um diafragma ou um pistão, e de adição de água. A separação dá-se devido à sedimentação diferencial das partículas no leito fluidizado. A estratificação, em que as partículas ficam dispostas em camadas de diferente composição, é função da sua densidade, calibre e forma. Funcionando em contínuo, é possível constituir dois produtos, um com as camadas superiores (transbordo, constituído pelas partículas mais leves e finas) e outro com as inferiores (produto de fundo, constituído pelas partículas mais densas e grosseiras). Na Figura 18 está esquematizado o princípio de funcionamento de uma jiga. [31-33]

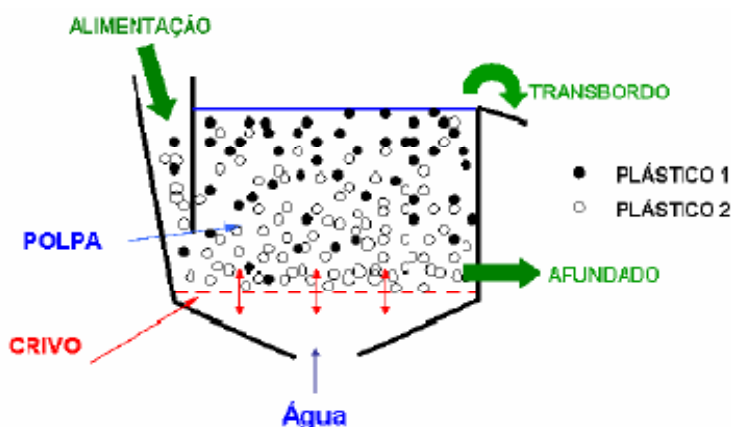


Figura 18 – Esquema de uma jiga. [33]

Existem diversos tipos e desenhos de jigas mas, em geral, todas têm vários parâmetros que podem ser regulados, como a altura do leito de partículas, a amplitude e a frequência do movimento e o caudal de água, sendo a sua regulação feita, geralmente, de forma empírica. Uma das suas maiores vantagens é o facto de permitir a separação de partículas grosseiras (reduzindo-se os custos com a fragmentação, se não houver necessidade de reduzidos calibres para libertação dos componentes); uma das maiores desvantagens é o elevado consumo de água (que pode ser minimizado recirculando e reciclando a água). [31-33] A Figura 19 mostra o equipamento de jigagem utilizado pelo IST no trabalho laboratorial realizado ao longo deste estudo.



Figura 19 - Equipamento laboratorial usado na jigagem. [31]

Agante *et al.* estudaram a separação de misturas de plásticos provenientes de resíduos urbanos através do método da jiga e conseguiram uma boa separação de misturas binárias de plásticos. Conseguiram obter uma separação completa entre misturas de PET+PVC. Obtiveram também uma boa separação de misturas PET+PS, conseguindo um produto puro de PET e uma recuperação de 100% de PS com um teor de 63% de PS. [31]

A **mesa oscilante** é constituída por um tabuleiro ligeiramente inclinado sobre o qual as partículas se deslocam imersas numa toalha de água em movimento. A deslocação das partículas ao longo do tabuleiro é devida à existência de um movimento periódico longitudinal, lento para a frente e rápido para trás, e da água de lavagem proveniente de um chuveiro colocado longitudinalmente, na aresta superior do tabuleiro. O tabuleiro pode conter ripas longitudinais, entre as quais se verifica a estratificação do leito de partículas em movimento, obrigando as partículas mais finas e as partículas mais densas (com maior coeficiente de atrito) a seguir o movimento do tabuleiro. As partículas menos densas e as maiores, não tendo o constrangimento das ripas, são arrastadas pela água proveniente do chuveiro. As ripas têm frequentemente altura decrescente. A separação do material é obtida pela combinação dos efeitos referidos. A Figura 20 apresenta o esquema de funcionamento de uma mesa oscilante. [31]

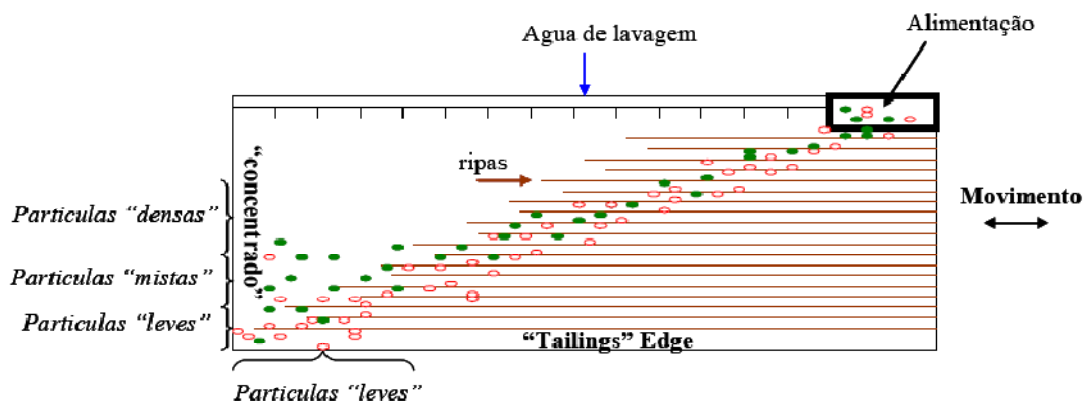


Figura 20 - Esquema de uma mesa oscilante. [33]

As mesas têm vários parâmetros operacionais como a inclinação do tabuleiro, a frequência e a amplitude do movimento, o caudal da água de lavagem e a posição dos divisores dos produtos. As mesas oscilantes são muito eficientes sendo frequentemente usadas nas operações de apuramento (retratamento dos produtos). Têm, contudo, baixa capacidade e a necessidade de constante vigilância por parte dos operadores para ajuste dos parâmetros, sobretudo se a alimentação apresentar grande variabilidade. A Figura 21 mostra a mesa oscilante que existe no IST e que foi usada no trabalho experimental deste estudo. [32]

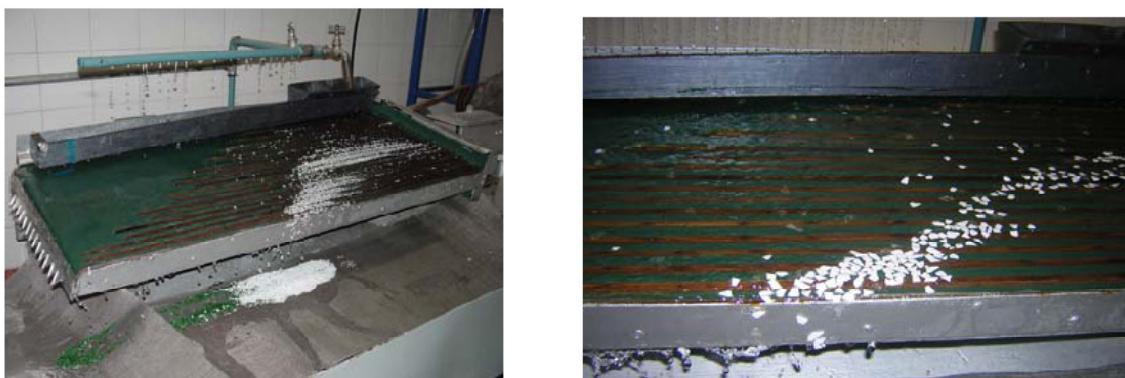


Figura 21 - Mesa oscilante existente no laboratório do IST e usada durante este trabalho. [31]

A **flutuação por espumas** baseia-se na diferente reacção das partículas, na presença de uma interface ar-água, que depende das propriedades superficiais físico-químicas do material. Neste processo o material a separar, sob a forma de partículas, é colocado num tanque que contém água. A mistura de partículas e água (polpa) é condicionada com um ou mais reagentes para modificar a tensão superficial das partículas (agentes de

molhabilidade, também chamados depressores), de modo a promover a sua adesão selectiva às bolhas de ar. Ao contrário do que se passa com os minerais, os plásticos são hidrofóbicos, pelo que os reagentes a adicionar deverão causar a modificação da superfície das partículas de um dos tipos de plástico de forma a torná-lo hidrofílico. A polpa, após condicionamento, é continuamente atravessada por um fluxo de bolhas de ar que transportam as partículas hidrofóbicas para a superfície constituindo o produto flutuado; as partículas hidrofílicas afundam constituindo o produto afundado. A Figura 22 representa o esquema de uma célula de flutuação. A estabilidade das bolhas de ar é garantida pela adição controlada de um espumante adequado. Este processo é altamente complexo pois é afectado por um elevado número de variáveis, já que a depressão selectiva dos plásticos ocorre apenas num ambiente físico-químico específico. Assim, um reagente pode ser depressor de um plástico ou não, dependendo do ambiente físico-químico de flutuação, que pode ser afectado por variáveis como o tipo e concentração de reagentes (depressores e espumante), tempo de condicionamento e de flutuação, pH, concentração de sólidos, granulometria das partículas e condições hidrodinâmicas dentro da célula de flutuação. [31,34-39]

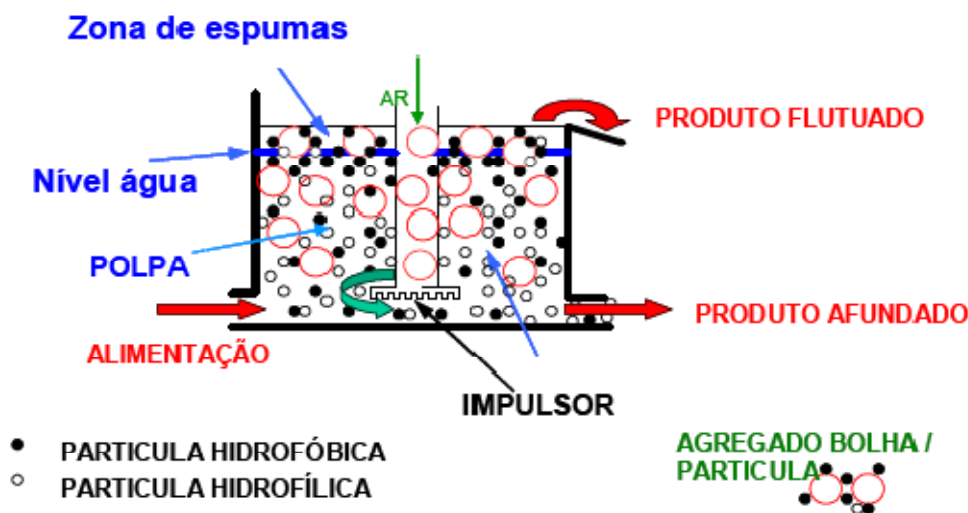


Figura 22 – Esquema de uma célula de flutuação. [33]

O processo de flutuação por espumas tem a vantagem de não necessitar de alta tecnologia, sendo que os reagentes usados são produtos de baixo custo, e que geralmente não oferecem qualquer perigo ambiental. Vários têm sido os trabalhos dedicados ao estudo de aplicabilidade deste processo principalmente à separação de

PET e PVC, já que estes plásticos têm densidade aproximadamente igual. [31] A Figura 23 mostra uma montagem laboratorial para a separação de misturas de plásticos através da flutuação por espumas.



Figura 23 - Montagem laboratorial para flutuação por espumas. [31]

A **elutriação** é um processo de separação que consiste em fazer passar um fluxo ascendente de líquido, geralmente água, num vaso onde é introduzido o caudal de partículas a separar. Assim, as partículas sedimentarão, serão arrastadas pela água para o topo ou permanecerão no vaso conforme o balanço de forças o qual é função principalmente da velocidade do fluido e das características das partículas, calibre, massa específica e forma. [40] Na Figura 24 está representado o esquema de um elutriador.

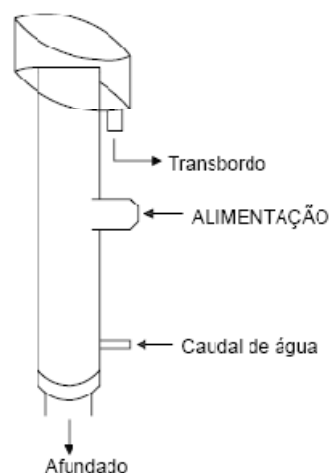


Figura 24 – Esquema de um elutriador. [40]

M. T. Carvalho *et al.* descreveram a utilização desta técnica para estudar a separação de PS do PET e PVC, tendo construído um elutriador especificamente para este estudo, usando primeiramente amostras de granulados artificiais com diferente tamanho de grão e tipo de plásticos (testes de separabilidade). Após serem determinadas as velocidades de assentamento das partículas em diferentes condições de operação, baseados nos resultados obtidos continuaram os testes com misturas reais de resíduos de plástico (testes de separação) e avaliaram a eficiência do processo. O trabalho experimental foi conduzido de forma a avaliar a possibilidade de separação de PS do PET e PVC por elutriação. No estudo conduzido à escala laboratorial foi possível produzir, a partir de uma mistura rica em PET, um concentrado de PS no transbordo, com 75% em PS, enquanto o afundado estava quase limpo de PS (grade inferior a 0.5% em PS). [41]

As técnicas de Separação por Via Seca incluem a **separação triboelétrica**, que é um tipo de separação electrostática que utiliza o carregamento eléctrico das partículas por fricção, e é a técnica de separação electrostática usada mais frequentemente para separar plásticos e a **mesa oscilante por via seca**, que funciona da mesma forma que uma mesa por via húmida excepto que o tabuleiro contém orifícios pelos quais passa um fluxo de ar no seio do qual a estratificação é efectuada. Assim, as partículas mais leves levitam e são arrastadas pelo ar no sentido descendente da mesa enquanto as mais densas se mantêm em contacto com o tabuleiro sendo descarregadas devido ao movimento do tabuleiro. [23,42,43]

4.3 Dissolução Selectiva

Apesar da separação de plástico proveniente dos resíduos sólidos urbanos já ser muito estudada, a separação por meios químicos não tem sido muito investigada. Utilizam-se preferencialmente meios mecânicos ou tribológicos para a separação, uma vez que são métodos menos agressivos para o ambiente, pois não implicam a utilização de solventes. [44]

O presente trabalho encontra-se enquadrado num projecto que tem como objectivo principal a separação dos plásticos das misturas provenientes da recolha selectiva. Os métodos usados na separação foram métodos físicos, baseados em diferenças de densidade dos plásticos, métodos gravíticos ou de flutuação por espumas. Estes métodos, de vasta aplicação na separação de minérios, têm sido estudados para aplicação a misturas de plásticos.[29] Necessitam no entanto de profundas adaptações, devido às grandes diferenças entre os dois tipos de materiais, nomeadamente no que respeita à densidade, dimensões e forma das partículas, e às suas características tribológicas. Assim, torna-se essencial a análise da eficiência dos métodos de separação quando aplicados a misturas de plásticos. Este estudo exige a quantificação da composição das fracções de plásticos obtidas por separação física. A contribuição do trabalho aqui apresentado consistiu no estabelecimento de um método que permitisse esta análise, ou seja, que permitisse concluir sobre a eficiência dos métodos de separação física aplicados às misturas de plásticos.

4.3.1 Solubilidade

Os polímeros são constituídos por longas cadeias moleculares, enoveladas e entrelaçadas umas nas outras. Estes novelos permanecem coesos através de forças de atracção, tais como forças de dispersão, interacção dipolo-dipolo, indução e ligações por pontes de hidrogénio, conforme a natureza química do polímero.

A elevada massa molecular dos polímeros tem um papel importante na sua solubilidade. Assim, a solubilidade do polímero diminui, num dado solvente e a uma dada temperatura, à medida que a sua massa molecular aumenta. Este comportamento também se observa quando o grau de reticulação aumenta, pois a reticulação dificulta a interacção entre as cadeias de polímero e as moléculas de solvente, e impede que as cadeias poliméricas sejam afastadas umas das outras e transportadas para a solução.

O grau de cristalinidade dificulta a dissolução, sendo muitas vezes necessária a elevação da temperatura para a conseguir. As ramificações das cadeias de polímero podem contribuir para o aumento da solubilidade, dependendo do tipo de ramificação. Ramificações demasiado longas e enoveladas dificultam a penetração das moléculas de solvente, ao passo que as ramificações curtas dificultam as interacções intermoleculares, facilitando a penetração do solvente.

Por este motivo as moléculas de polímero dissolvem-se muito mais lentamente do que as moléculas de baixa massa molecular. A dissolução passa primeiro por uma etapa de penetração das moléculas de solvente, com o consequente inchamento do polímero, e de seguida o próprio passo de dissolução.

Quando um polímero é adicionado a um solvente, as forças de atracção entre o polímero e o solvente começam a actuar de acordo com a sua polaridade e características físicas e químicas. Se as interacções polímero-solvente são mais fortes do que as forças de atracção polímero-polímero, os segmentos das cadeias adsorvem moléculas de solvente, aumentando o volume da matriz polimérica, e perdendo a sua forma enovelada. Dizemos que os segmentos estão agora “solvatados” em vez de “agregados”, como estavam no estado sólido.

O processo de “solvatação-desenovelamento-inchamento” pode demorar muito tempo, e é apenas influenciado pelas interacções polímero-solvente, a agitação não tem um papel importante neste caso. Contudo, é mais fácil dissolver o material em pó, de forma a expor maior área do polímero às interacções polímero-solvente.

Nos casos de polímeros contendo ligações de hidrogénio, ou altamente reticulados, nos quais as interacções polímero-polímero são muito fortes, o processo para neste primeiro

estágio, formando-se um gel resultante do inchamento do polímero por adsorção de moléculas de solvente.

Se, pelo contrário, as interações polímero-solvente forem suficientemente fortes, o processo “solvatação-desnovelamento-inchamento” continuará até que todos os segmentos estejam solvatados.

Um bom solvente é aquele que dissolve bem um polímero numa faixa de temperaturas. Um não-solvente é o oposto, não dissolve o polímero. A adição gradual de um não-solvente a uma solução de um polímero provoca a sua precipitação, desde que o “não-solvente” seja miscível com o solvente usado na dissolução do polímero. [45-47]

4.3.2 Separações baseadas na Solubilidade

Os processos baseados na solubilidade consistem em vários passos nos quais os polímeros são dissolvidos num solvente ou uma mistura de solventes, podendo depois ser recuperados de várias formas. De uma forma geral, estes métodos incluem a redução dos resíduos a partículas com tamanhos mais pequenos, o tratamento com um solvente apropriado, filtração da solução para a remoção de contaminantes insolúveis e aditivos e, finalmente, a recuperação do polímero por reprecipitação e secagem. Esta tecnologia lida tanto com resíduos de plástico de um só tipo como com misturas. [44,48]

A separação e a reciclagem de polímeros através deste método pode ser tecnologicamente possível e de considerável interesse industrial devido a uma série de razões que se descrevem a seguir: [44,48]

- Devido à dissolução, a densidade aparente dos plásticos aumenta significativamente;
- Os resíduos de plástico recuperados por dissolução podem ser convertidos numa forma aceitável a ser usada no equipamento de fabrico (pó ou grãos pequenos);
- Contaminantes e aditivos insolúveis podem ser removidos por filtração e reutilizados, obtendo-se um plástico puro;
- Os materiais que sofram degradação podem ser removidos durante o estágio de dissolução;

- Uma vez que os materiais se obtêm livres de contaminações, o seu valor de mercado enquanto material secundário é acrescido e podem ser usados para qualquer tipo de aplicação, desde que o produto final seja de qualidade competitiva comparado com o material virgem;
- Estes processos que lidam com solventes podem também ser usados para separar plásticos de outros tipos de resíduos, podem separar misturas de polímeros de natureza química diferente ou misturas de polímeros, o que é devido ao princípio de “dissolução selectiva”;
- Consegue-se fazer a modificação do polímero devido à possibilidade de incorporação de outros componentes durante a dissolução;

Por outro lado, este processo de dissolução também possui desvantagens que estão relacionadas com a toxicidade dos solventes e com os problemas ambientais relacionados, e os consumos de energia quando a dissolução ocorre a temperaturas elevadas. [48]

Os processos de separação baseados na solubilidade incluem etapas de dissolução de uma série de polímeros incompatíveis, num solvente comum, a várias temperaturas, ou em diferentes solventes, de modo a separar um polímero de cada vez. Estes processos diferem no método utilizado para a recuperação do polímero após a dissolução. O polímero pode ser recuperado quer por evaporação rápida do solvente, utilizando dissolução selectiva, quer por adição de um “não-solvente” apropriado, que o faz precipitar.

A técnica de dissolução/reprecipitação utilizada para separar uma mistura de plástico envolve as seguintes etapas: [49]

- Adição de um solvente (S) para dissolução selectiva de apenas um dos polímeros, em certas condições.
- Filtração para remoção dos polímeros não dissolvidos.
- Adição de um não-solvente (NS) para precipitação do polímero dissolvido.
- Filtração e secagem do polímero precipitado.
- Separação da mistura solvente/não-solvente (S/NS) por destilação, para reutilização.
- Aplicação do mesmo procedimento para cada polímero da mistura.

O método de dissolução/reprecipitação selectiva foi aplicado com sucesso à escala laboratorial, sem que se detectassem alterações nas propriedades críticas dos polímeros. [49]

Em 1994, Papaspyrides *et al.* [50] estudaram a recuperação de poli(metil metacrilato) (PMMA) através de um processo de dissolução/reprecipitação. Experimentaram vários solventes (tolueno, xileno e acetona) e não-solventes (água, metanol e n-hexano), seleccionando o sistema mais satisfatório como sendo tolueno/n-hexano. Realizaram ensaios de caracterização de massa molecular por cromatografia de permeação de gel, para caracterização dos polímeros recuperados.

Em 1995, Poulakis e Papaspyrides [51] estudaram um processo de dissolução/reprecipitação para a reciclagem de HDPE. O processo proposto compreendia a dissolução do plástico num solvente apropriado (tolueno, a 110 °C), reprecipitação usando um não-solvente (acetona, à temperatura ambiente) e secagem (a 70 °C, durante 24 h). As misturas de solvente utilizadas foram depois separadas por destilação. Os materiais recuperados foram avaliados em termos de índice de fluidez (MFI), massa molecular, cristalinidade e resistência mecânica.

Em 1996, os mesmos autores [52] também propuseram uma técnica de dissolução/reprecipitação para a reciclagem de PP, semelhante à utilizada com o HDPE, mas usando um sistema solvente/não-solvente composto por xileno/acetona. Os materiais recuperados foram avaliados em termos de índice de fluidez (MFI), massa molecular, cristalinidade e comportamento mecânico nos modos de tracção e impacto. A técnica proposta consiste nas seguintes etapas: (a) granular o lixo de plástico em pedaços pequenos e lavar com água se necessário, (b) dissolver com a maior concentração possível, (c) filtrar a solução sob pressão para separar quaisquer componentes insolúveis, (d) precipitar o polímero que permanece na solução através do uso de não-solventes, (e) filtrar, lavar e secar o polímero obtido. As misturas de solventes/não-solventes foram depois separadas por destilação fraccionada para reutilização. Esta técnica de dissolução/reprecipitação foi testada primeiro em grânulos de PP virgem e depois em amostras de canos de PP usados em aplicações de água quente.

Mais tarde, em 1997, Poulakis *et al.* [53], estudaram também a reciclagem de compósitos de PP com fibras de vidro através do processo de dissolução. Os compósitos foram dissolvidos num solvente apropriado (xileno) e a solução do polímero, contendo as fibras em suspensão, foi filtrada para recuperação do agente de reforço e da matriz polimérica, que foi reprecipitada com acetona. As fibras recuperadas foram depois incorporadas numa matriz de PP virgem. Realizaram testes de tracção e impacto aos compósitos virgens e aos compósitos com as fibras recuperadas, e compararam os valores obtidos. Os ensaios de tracção mostraram que os compósitos que usavam as fibras recuperadas exibiam um comportamento à tracção melhor do que os compósitos virgens, contudo verificaram uma redução da resistência ao impacto.

Em 2000, Poulakis e Papaspyrides [54] apresentaram o estudo da dissolução/reprecipitação para a reciclagem de garrafas de PET, usando como solvente a *n*-metil-2-pirrolidona (NMP) e como não-solvente a mistura *n*-octano + *n*-hexano. Os materiais reciclados foram avaliados em termos de massa molecular e cristalinidade, obtendo bons resultados.

Em 2001, G. Pappa *et al.* [49] avaliaram um método de dissolução/precipitação selectiva utilizado na separação de misturas de polímeros. Com base em resultados obtidos anteriormente, aplicaram este método com sucesso numa unidade piloto, desenhada e desenvolvida para a separação de misturas de polímeros, recolhendo polímeros reciclados com qualidade comparável à dos pré-usados. Do ponto de vista económico, o estudo também indicou a aplicabilidade desta técnica em unidades de alta capacidade.

Em 2001, Kartalis *et al.* [55] aplicaram a técnica de dissolução/reprecipitação para a recuperação de Poliamida 6 (PA 6) e Poliamida 66 (PA 66) a partir das suas misturas. Para a recuperação de PA 6, o sistema dimetilsulfóxido/ metiletil cetona (DMSO/MEK) provou ser o mais eficiente, enquanto para a PA 66 mostrou ser mais efectivo o sistema solvente/não-solvente composto por ácido fórmico/MEK. Realizaram análises de grupos terminais, viscosimetria em solução diluída e calorimetria diferencial de varrimento para determinar a preservação da massa molecular e a cristalização das poliamidas recuperadas, tendo verificando uma redução na massa molecular e uma pequena

mudança sofrida na microestrutura, mas que não afectaram de forma significativa as propriedades das amostras recuperadas.

Em 2005, A. S. Goje [56] estudou também a dissolução/reprecipitação de resíduos de PET, mas usando um sistema solvente/não-solvente constituído por naftaleno/água neutra. Os resultados finais foram bons e o custo final envolvido no processo foi considerado baixo e com possibilidade de comercialização. O PET de origem e o PET reciclado foram analisados por determinação de massa molecular (por viscosimetria), densidade, ponto de fusão e gama de temperatura de fusão, absorção de água e resistência à tracção.

Os investigadores Arostegui *et al.* [48] propuseram, em 2006, uma técnica para a reciclagem do copolímero de ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), baseada na sua dissolução, e também estudaram os efeitos de repetidos ciclos de reciclagem (4 ciclos no total), medindo as mudanças na estrutura química, viscosidade do fundido e propriedades de impacto e tracção, através de medições de FTIR, MFI, DSC e TGA. Testaram dois solventes diferentes no processo de dissolução, acetona e tetrahidrofurano, sendo a recuperação do ABS feita quer por precipitação/filtração (usando THF) quer por simples evaporação do solvente (no caso da acetona). Os parâmetros mais eficazes de reciclagem foram obtidos usando acetona como solvente, numa concentração de 0.25 g/mL, a temperatura ambiente e com um período de dissolução de 40 min. Os resultados de FTIR, DSC e MFI mostraram que o processo de reciclagem não degradou o ABS, contudo, a análise de TGA sugere que durante a dissolução alguns estabilizantes são provavelmente eliminados, e consequentemente a degradação tem lugar no passo seguinte. Ocorreu escurecimento do ABS reciclado, que foi atribuído à degradação do butadieno, mostrada através dos resultados de FTIR. O módulo de elasticidade não foi afectado mesmo após quatro ciclos de reciclagem, contudo, a tensão de cedência e a resistência ao impacto diminuíram após o primeiro ciclo de reciclagem, e permanecem constantes nos passos seguintes.

No processo de dissolução selectiva de misturas de plásticos pode utilizar-se um só solvente, mas neste caso a separação individual de cada plástico é feita de acordo com um gradiente de temperaturas. O processo envolve a dissolução do primeiro polímero num solvente à temperatura mais baixa, para formar uma fase única na solução,

permanecendo um componente sólido restante. Este componente contém polímeros que não são solúveis no solvente à primeira temperatura, mas que o podem ser a temperaturas mais elevadas. O método inclui depois o aquecimento do solvente para dissolver sequencialmente outros polímeros do componente sólido. [57]

Em 1994, Nauman [57] patenteou um processo que utiliza solventes comuns para dissolver plásticos misturados, aplicando um gradiente de temperaturas. Utilizou xileno para dissolver os cinco plásticos pós-consumo mais comuns: HDPE, LDPE, PP, PS, PVC e PET. Os plásticos fragmentados foram colocados num recipiente de mistura juntamente com o solvente (xileno) à temperatura ambiente. A esta temperatura, o PS dissolve-se em contacto com o solvente. A solução de PS é drenada do recipiente de mistura através de um sistema de filtração, e os cinco plásticos não dissolvidos permanecem no recipiente. Na seguinte etapa é adicionado xileno aquecido a 75 °C, fazendo com que se dissolva todo o LDPE. A solução de LDPE é drenada e o ciclo é repetido com o aumento da temperatura do xileno para dissolver o HDPE a 105 °C, o PP a 118 °C e o PVC a 138 °C. O PET é recolhido como resíduo não dissolvido, podendo depois ser purificado utilizando tetrahidrofurano (THF) a 190°C ou n-metil-2-pirrolidinona (NMP).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Material de Estudo

O material usado neste estudo consistiu em três tipos de plásticos: “plásticos virgens” (provenientes de embalagens nunca utilizadas), “plásticos usados” (provenientes de embalagens usadas recolhidas nos eco-pontos), e “plásticos reais” (provenientes da recolha selectiva realizada pela Tratolixo). O material, na forma de flocos, está apresentado na Figura 25. Os “plásticos virgens” usados foram o PET de cor branca, da empresa *Sulpet*, e o PVC de cor amarela, da empresa *Previni*; os denominados “plásticos usados” foram o PET de cor branca azulada, da *Rerpolim* e o PVC opaco da Tratolixo. Todos os plásticos estudados neste trabalho foram enviados para o PIEP pelo Instituto Superior Técnico (IST), centro de investigação CERENA.

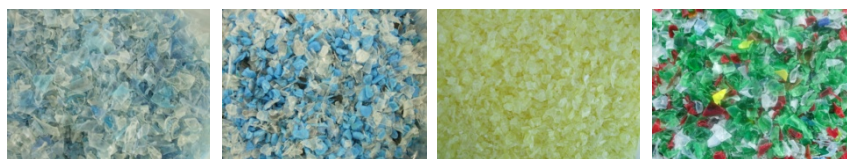


Figura 25 – Fotografias dos materiais usados no trabalho experimental, da esquerda para a direita: PET, PS, PVC e mistura dos 3 plásticos provenientes da recolha selectiva.

Existem vários solventes que dissolvem o PS e o PVC, no entanto os escolhidos para este trabalho foram o tolueno para dissolver o PS (pois dissolve o PS à temperatura ambiente, sem dissolver o PVC nem o PET) e o tetrahydrofurano (THF) para dissolver o PVC (pois dissolve o PVC à temperatura ambiente, sem dissolver o PET), podendo desta forma usar-se na separação de misturas ternárias constituídas por PS+PVC+PET, semelhantes às estudadas neste trabalho.

Pelo facto destes solventes dissolverem os plásticos à temperatura ambiente, os custos relacionados com o processo de reciclagem e a possível degradação térmica são menores. Estes solventes de grau analítico foram produzidos pela PROLABO e foram adquiridos na distribuidora *VWR*, e as respectivas fichas de segurança encontram-se no Anexo 1.

5.2 Caracterização dos Materiais

O material estudado foi caracterizado por espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier (FTIR) e por Termogravimetria (TGA), de forma a poderem comparar-se os resultados da composição das misturas dos materiais virgens, provenientes de embalagens não usadas, com as misturas dos polímeros provenientes da recolha selectiva.

5.2.1 Determinação de Densidades

As determinações de densidade são frequentemente realizadas com base no princípio de Arquimedes, que é também usado com o kit de determinação de densidades para balanças. Segundo o princípio da determinação da densidade de sólidos, a densidade Q é o quociente da massa m e do volume V ($Q = m/V$). Este princípio diz que cada corpo sólido imerso num fluido perde massa numa quantidade igual à que o fluido desloca. A densidade de um sólido é determinada com a ajuda de um líquido cuja densidade Q_0 é conhecida (a água e o propanol são geralmente usados como líquidos auxiliares). O sólido é pesado no ar (A) e depois no líquido auxiliar (B). A densidade Q pode ser calculada a partir das duas pesagens, como se segue: [58]

$$Q = (A/A-B)Q_0$$

A balança, que se pode observar na Figura 46, permite a determinação directa da flutuabilidade P ($P = A-B$) e, consequentemente, a fórmula anterior pode ser simplificada:

$$Q = (A/P)Q_0$$

Em que,

Q = densidade do sólido

A = massa do sólido no ar

B = massa do sólido no líquido auxiliar

Q_0 = densidade do líquido auxiliar a uma dada temperatura

P = flutuabilidade do sólido no líquido auxiliar (corresponde a $A-B$)



Figura 26 - Balança analítica com montagem do kit de determinação de densidades pertencente ao Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho.

A densidade relativa dos vários plásticos provenientes da recolha selectiva foi determinada através do Método de Imersão em Solvente, usando uma balança analítica *Scaltec SBC31* com um kit de determinação de densidade *SDK01*. Foi usado como líquido de medição o propanol ($d = 0.784 \text{ g/cm}^3$) e realizaram-se 10 medições para determinar a densidade de cada tipo de plástico.

5.2.2 Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho (IV) é uma das técnicas de análise de materiais mais usada, principalmente na identificação de polímeros. Um espectro de IV apresenta uma impressão digital de uma amostra com picos de absorção que correspondem às frequências de vibração entre as ligações dos átomos que constituem o material. Uma vez que cada material é uma combinação única de átomos, dificilmente dois compostos diferentes produzem exactamente o mesmo espectro de IV. A espectroscopia de infravermelho pode ser utilizada na caracterização de polímeros pois o espectro fornece directamente informações sobre os grupos funcionais presentes no polímero, ou seja, a sua composição química, sendo cada espectro característico e identificativo de um polímero. A gama espectral mais importante para a análise de polímeros encontra-se nos comprimentos de onda de IV médio, correspondente aos números de onda, em cm^{-1} , entre 4000 e 400 cm^{-1} . No espectro de IV observam-se bandas de absorção, que estão

associadas a frequências de vibração específicas das ligações químicas dentro da molécula de polímero ou dos seus grupos funcionais.

A espectroscopia de IV pode ser utilizada para análise qualitativa e quantitativa de polímeros. Na análise qualitativa a interpretação dos espectros pode ser feita através da comparação visual com espectros conhecidos de polímeros puros, através da identificação das bandas características de grupos funcionais e de outros grupos existentes na molécula, recorrendo a tabelas apropriadas, ou através do recurso a bibliotecas de espectros. A utilização para fins quantitativos baseia-se na Lei de Beer, que estabelece que a absorvância é proporcional à concentração do grupo em estudo num determinado composto ($Abs = \epsilon lc$). Estudando a área dos picos no espectro de IV, também se pode determinar a quantidade de material presente.

A técnica chamada FTIR (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier) ultrapassa as limitações encontradas com a técnica tradicional de IV. Os instrumentos originais de IV eram do tipo dispersivo, separando as frequências individuais de energia emitida da fonte de IV usando um prisma. Estes instrumentos mediam cada frequência individualmente, tornando todo o processo muito lento. Os instrumentos modernos de FTIR podem processar até 100 amostras por dia, comparadas com apenas duas a quatro por dia dos anteriores. A espectroscopia de FTIR é rápida, precisa e simples, requerendo uma quantidade bastante pequena de amostra para uma análise com sucesso. Na espectroscopia de IV a radiação infravermelha passa através da amostra, sendo alguma desta radiação absorvida pela amostra e outra passa através da amostra (é transmitida). O espectro resultante da absorção e transmissão molecular é constituído por picos de absorção/transmissão na gama de comprimento de onda analisada.

O processo de análise das amostras é bastante simples usando um espectrofotómetro moderno acoplado a um computador. A energia de IV é emitida a partir de uma fonte. O feixe de radiação IV passa através de um interferómetro onde ocorre a codificação do espectro. O sinal do interferograma resultante entra no compartimento da amostra onde é ou transmitida através dela ou reflectida para fora da superfície da amostra, isto é, onde são absorvidas as frequências específicas de energia, que são unicamente características da amostra. O feixe passa finalmente através de um detector e o sinal é

enviado para o computador onde o sinal é tratado usando uma técnica matemática chamada transformação de Fourier. Este processo baseado na espectroscopia de FTIR, usado para identificar amostras está representado na Figura 27.

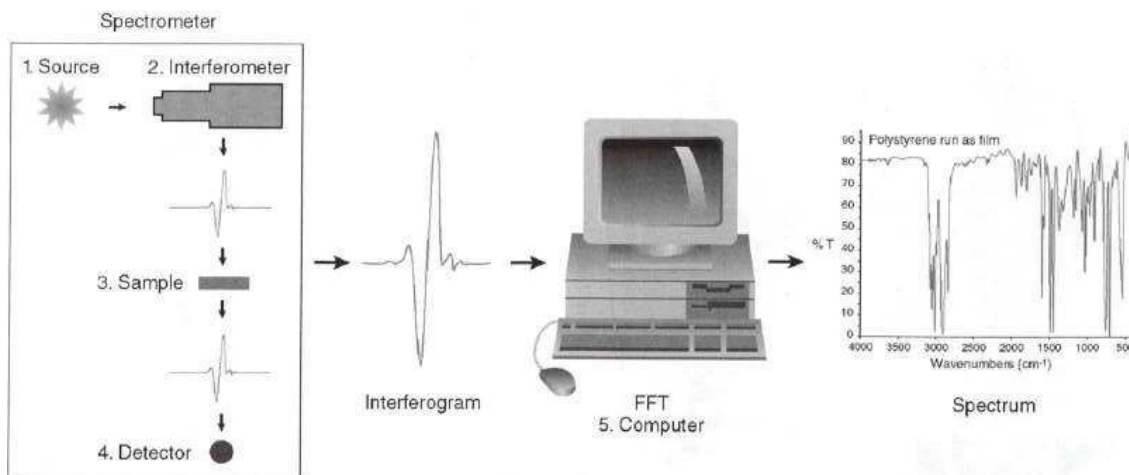


Figura 27 – Exemplo do processo de análise de amostras por FTIR. [63]

As vantagens do uso de FTIR são: todos os comprimentos de onda do espectro são medidos simultaneamente e no mesmo tempo que um espectrómetro de dispersão mede uma unidade de resolução; a precisão com que cada comprimento de onda é medido é muito maior pois a calibração é feita com o feixe de laser, e nenhuma radiação difusa atinge o detector pois é eliminada pelo interferômetro.

A espectroscopia de transmissão é um tipo de espectroscopia de IV que é particularmente útil para amostras de polímeros na forma de filmes finos e uniformes (sem cavidades e sem variação de espessura). Os filmes poliméricos devem ser suficientemente finos para que se observe absorvância no domínio linear (absorvância < 1), o que significa que as suas espessuras devem estar compreendidas entre 10 e 100 μm , cuja preparação pode envolver a dissolução num solvente apropriado, ou a fusão da amostra. Contudo, estas técnicas levam à perda da história da amostra e à alteração de algumas características estruturais (ligações intermoleculares, etc.). As técnicas usuais de preparação de amostras (pastilhas de KBr e dispersões em nujol) podem também ser aplicadas a polímeros.[59-64]

Os espectros de infravermelho para identificação de amostras foram obtidos a partir de filmes finos e transparentes, obtidos por prensagem a quente dos grânulos numa prensa *Specac* usando uma temperatura de 200 °C para o PS e para o PVC e de 290 °C para o PET. Os espectros foram adquiridos entre 4400 e 450 cm^{-1} e identificados num espectrofotómetro de *FTIR Perkin Elmer Spectrum BX*, que se pode visualizar na Figura 28. Foram identificadas as bandas características de cada polímero e construiu-se uma biblioteca de espectros que serviu como base de identificação dos polímeros separados por dissolução selectiva, através da sobreposição com os espectros dos polímeros virgens já conhecidos.



Figura 28 - FTIR Perkin-Elmer Spectrum BX, pertencente ao Pólo de Inovação em Engenharia de Polímeros (PIEP).

5.2.3 Análise Termogravimétrica

A análise Termogravimétrica (TGA) é uma ferramenta importante para a medição de variações de massa numa amostra em função do tempo e/ou temperatura. A massa da amostra é continuamente monitorizada à medida que se aumenta a temperatura a uma taxa constante, ou através de uma série de passos. Normalmente a amostra é aquecida (entre 5-20 °C/min) até à temperatura final e regista-se a variação de peso que ocorre em função do tempo.

O polímero decompõe-se a partir de determinada temperatura, observando-se um ou mais passos de perda de massa, dependendo do mecanismo de degradação térmica do

polímero. As variações de massa são o resultado da evaporação, da decomposição, de reacções químicas e transições magnéticas ou eléctricas. Esta variação de massa relaciona-se com as transformações que ocorrem na amostra por decomposição térmica e permite determinar quantitativamente os componentes principais do material bem como a sua estabilidade térmica. Este método permite o estudo das reacções do material (estabilidade térmica, reacções de polimerização, reacções de decomposição, transições magnéticas).

Em TGA existe um grande número de factores que afectam a natureza e precisão dos resultados experimentais, sendo estes de natureza instrumental (como a taxa de aquecimento do forno, atmosfera do forno, geometria do porta-amostras e do forno, etc) ou sendo dependentes das características da amostra (como quantidade, solubilidade dos gases envolvidos na amostra, tamanho da partícula, calor de reacção, empacotamento da amostra, condutividade térmica, etc.). O TGA é usado para caracterizar a decomposição e a estabilidade térmica dos materiais sob várias condições, e para analisar a cinética dos processos físico-químicos que ocorrem nas amostras.

Dependendo do estudo que se pretende realizar, podem ser usados vários gases de purga no ensaio de TGA. Muitas vezes, o sinal de medição diferencial dm/dt , também denominado curva de DTG, é introduzido para a interpretação e separação dos efeitos. O sinal DTG fornece informação adicional sobre a cinética de degradação.

O TGA é um procedimento no qual são monitorizadas mudanças na massa de uma amostra à medida que essa amostra é progressivamente aquecida. A massa da amostra é continuamente monitorizada à medida que a temperatura aumenta, quer a uma taxa constante quer através de uma série de passos. Os componentes do polímero volatilizam e decompõem-se a diferentes temperaturas, o que leva a uma série de passos de perda de massa que permitem aos componentes serem quantificados. Um aparelho típico de TGA de alto desempenho consiste numa electro-balança analítica suportando um cadinho de platina para a amostra, que é introduzido num forno eléctrico. [62-65]

Neste trabalho foi usada a balança termogravimétrica *TA Instruments Q500*, que se observa na Figura 29, para a quantificação do PVC nas várias misturas. A massa usada

foi de aproximadamente 10 mg e a taxa de aquecimento foi de 10 °C/min desde 100 °C até 600 °C, em atmosfera de azoto.



Figura 29 - Balança de Termogravimetria (TGA) TA Instruments Q500 presente no Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho.

5.3 Método de Separação por Dissolução Selectiva

Os processos de separação baseados na solubilidade envolvem a dissolução selectiva de polímeros incompatíveis em diferentes solventes, cada solvente dissolvendo apenas um tipo de polímero, ou apenas um solvente dissolvendo um número de polímeros mas a diferentes temperaturas. O polímero pode ser recuperado por evaporação rápida do solvente ou pela adição de um não solvente apropriado que precipita o polímero.

Os processos de dissolução selectiva descritos neste trabalho consistem na dissolução de um polímero, presente numa mistura de polímeros, usando um solvente que dissolve esse polímero à temperatura ambiente mas não dissolve os outros. Os solventes usados neste trabalho foram seleccionados com base na Tabela 3 que indica a solubilidade dos polímeros estudados.

Tabela 3 – Tabela de solubilidade para os polímeros estudados. [66,67]

Polímero	Solúvel em	Insolúvel em
PS	Benzeno, tolueno, clorofórmio, dimetilformamida, cloreto de metileno, metil etil cetona, piridina, tetrahidrofurano, ciclohexanona, acetato de etilo, estireno, dioxano	Hidrocarbonetos saturados, álcoois, fenóis, éter, acetona
PVC	Tetrahidrofurano, metil etil cetona, ciclohexanona, dimetil formamida	Hidrocarbonetos alifáticos, óleos minerais, álcoois, ésteres, metanol, acetona, heptano
PET	Fenol/tetracloroetano (1:1), clorofenol, nitrobenzeno, ácido dicloroacético	Hidrocarbonetos, álcoois alifáticos, ésteres, cetonas

* Muitas vezes só é solúvel a temperatura elevada.

Optou-se por não dissolver o PET, pois a mistura de solventes necessária é mais perigos e mais cara. Sendo assim, seleccionaram-se o tolueno para dissolver o PS e o tetrahidrofurano para dissolver o PVC. O tolueno é usado em primeiro lugar para dissolver o PS à temperatura ambiente, não dissolvendo o PVC nem o PET. Depois de dissolvido o PS, usa-se tetrahidrofurano para dissolver o PVC à temperatura ambiente, na mistura binária PVC+PET, obtendo-se o PET como a fracção não dissolvida.

Testaram-se três variantes do método de dissolução selectiva, dissolução selectiva /evaporação lenta (DS/EL), dissolução selectiva/evaporação rápida (DS/ER) e dissolução selectiva/reprecipitação (DS/R). Após terem sido analisados os resultados obtidos escolheu-se o método mais favorável para ser posteriormente utilizado na separação de plásticos presentes em misturas provenientes da recolha selectiva.

5.3.1 Dissolução Selectiva/Evaporação Lenta (DS/EL)

O procedimento experimental seguido no método de dissolução selectiva/evaporação lenta (DS/EL), representado na Figura 30, pode ser descrito nos passos:

1) Pesagem da amostra.

2) Dissolução selectiva das amostras:

- Colocar a amostra num goblé;
- Adicionar um volume de tolueno de forma a cobrir a amostra;
- Dissolver com agitação magnética à temperatura ambiente durante cerca de 3 horas, sobre uma placa de agitação;
- Após o período de dissolução, decantar a solução com a amostra dissolvida (provavelmente PS) para uma caixa de Petri, de forma a evaporar o solvente, permanecendo no goblé a amostra não dissolvida (provavelmente PET e PVC);
- Repetir a operação de dissolução até que não se observem vestígios do polímero que se pretende dissolver (duas a três vezes);
- Adicionar um volume de tetrahidrofurano (THF) à porção de amostra não dissolvida, de forma a ficar completamente coberta com solvente;
- Dissolver com agitação magnética à temperatura ambiente durante cerca de 3 horas, sobre uma placa de agitação;
- Após o período de dissolução, decantar a solução com a amostra dissolvida (provavelmente PVC) para uma caixa de Petri, de forma a evaporar o solvente, permanecendo no goblé a amostra não dissolvida (provavelmente PET).
- Repetir a operação de dissolução até que não se observem vestígios do polímero que se pretende dissolver (duas a três vezes).

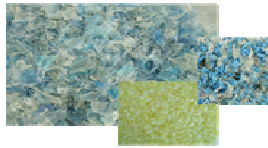
3) Secar as amostras numa estufa de vácuo: as amostras de PS e PVC secam à temperatura de 120 °C durante a noite (cerca de 14 h) e as amostras de PET secam a 160 °C durante 6 h.

4) Retirar as amostras da estufa, deixar arrefecer num excicador e pesar.

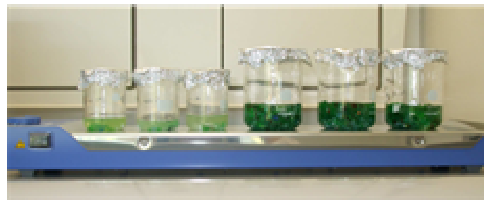
5) Identificar todas as amostras por FTIR.

Dissolução Selectiva/Evaporação Lenta (DS/EL)

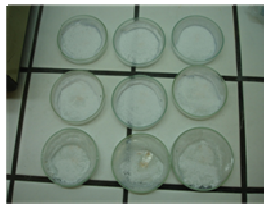
Mistura Modelo Ternária de 5%PS+10%PVC+85%PET



- 1° - dissolução com tolueno para separar o PS
- 2° - dissolução com tetrahydrofurano para separar o PVC
- 3° - PET permanece como o plástico não dissolvido



Após a dissolução, as soluções de PS em tolueno e de PVC em tetrahydrofurano são transferidas para uma caixa de Petri e o solvente é evaporado lentamente ao ar, dentro de uma hotte com ventilação



As amostras secam numa estufa de vácuo durante 6 h a 120 °C para o PS e PVC e a 160 °C para o PET



Os filmes das amostras recuperadas foram prensados a quente e analisados por FTIR



Figura 30 – Representação esquemática do método de dissolução selectiva/evaporação lenta (DS/EL) usado neste trabalho.

5.3.2 Dissolução Selectiva/Evaporação Rápida (DS/ER)

O método de dissolução selectiva/evaporação rápida (DS/ER), apresentado esquematicamente na Figura 31, seguiu as etapas experimentais descritas:

1) Pesagem da amostra (mistura ternária de PS+PVC+PET).

2) Dissolução selectiva das amostras:

- Colocar a amostra num goblé;
- Adicionar um volume de tolueno de forma a cobrir a amostra;
- Dissolver com agitação magnética à temperatura ambiente durante cerca de 3 horas, sobre uma placa de agitação;
- Após o período de dissolução, decantar a solução com a amostra dissolvida (provavelmente PS) para um balão de fundo redondo, permanecendo no goblé a amostra não-dissolvida (provavelmente PVC e PET);
- Repetir a operação de dissolução até que não se observem vestígios do polímero que se pretende dissolver (duas a três vezes);
- Evaporar o tolueno num evaporador rotativo a pressão reduzida, permanecendo no balão um filme fino da amostra separada (provavelmente PS);
- Adicionar um volume de tetrahidrofurano (THF) à porção de amostra não dissolvida (mistura binária de PVC+PET), de forma a ficar completamente coberta com solvente.
- Dissolver com agitação magnética à temperatura ambiente durante cerca de 3 horas, sobre uma placa de agitação;
- Após o período de dissolução, decantar a solução com a amostra dissolvida (provavelmente PVC) para um balão de fundo redondo, permanecendo no goblé a amostra não dissolvida (provavelmente PET);
- Repetir a operação de dissolução até que não se observem vestígios do polímero que se pretende dissolver (duas a três vezes);
- Evaporar o tetrahidrofurano num evaporador rotativo a pressão reduzida, permanecendo no balão um filme fino da amostra separada (provavelmente PVC).

4) Secar as amostras numa estufa de vácuo: as amostras de PS e PVC secam à temperatura de 120 °C durante a noite (cerca de 14 h) e as amostras de PET secam a 160 °C durante 6 h.

5) Retirar as amostras da estufa, deixar arrefecer num excicador e pesar.

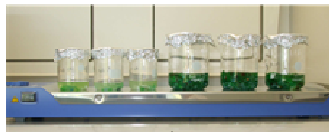
6) Identificar todas as amostras separadas por FTIR.

Dissolução Selectiva/Evaporação Rápida (DS/ER)

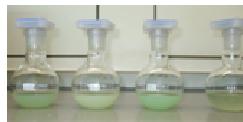
Mistura Modelo Ternária de 5%PS+10%PVC+85%PET



- 1° - dissolução com tolueno para separar o PS
- 2° - dissolução com tetrahydrofurano para separar o PVC
- 3° - PET permanece como o plástico não dissolvido



Após a dissolução, as soluções de PS em tolueno e de PVC em tetrahydrofurano são transferidas para um balão redondo



O solvente da solução polimérica é evaporado num evaporador rotativo, a pressão reduzida



As amostras secam numa estufa de vácuo durante 6 h a 120 °C para o PS e PVC e a 160 °C para o PET



Os filmes das amostras recuperadas foram prensados a quente e analisados por FTIR



Figura 31 – Representação esquemática do método de dissolução selectiva/evaporação rápida (DS/ER) usado neste trabalho.

5.3.3 Dissolução Selectiva/Reprecipitação (DS/R)

O método de dissolução selectiva/reprecipitação (DS/R) pode ser resumido nas seguintes etapas experimentais:

1) Pesagem da amostra (mistura ternária de PS+PVC+PET).

2) Dissolução selectiva das amostras:

- Colocar a amostra num goblé;
- Adicionar um volume de tolueno de forma a cobrir a amostra;
- Dissolver com agitação magnética à temperatura ambiente durante cerca de 3 horas, sobre uma placa de agitação;
- Após o período de dissolução, decantar a solução com a amostra dissolvida (provavelmente PS) para um goblé, permanecendo no goblé inicial a amostra não-dissolvida (provavelmente PVC e PET);
- Repetir a operação de dissolução até que não se observem vestígios do polímero que se pretende dissolver (duas a três vezes);
- Adicionar o não-solvente (metanol) à solução decantada, de forma a precipitar o polímero dissolvido (provavelmente PS);
- Filtrar a solução com o polímero reprecipitado, usando um funil e papel de filtro.
- Adicionar um volume de tetrahidrofurano (THF) à porção de amostra não dissolvida (mistura binária de PVC+PET), de forma a ficar completamente coberta com solvente;
- Dissolver com agitação magnética à temperatura ambiente durante cerca de 3 horas, sobre uma placa de agitação;
- Após o período de dissolução, decantar a solução com a amostra dissolvida (provavelmente PVC) para um goblé, permanecendo no goblé inicial a amostra não dissolvida (provavelmente PET);
- Repetir a operação de dissolução até que não se observem vestígios do polímero que se pretende dissolver (duas a três vezes);
- Adicionar o não-solvente (metanol) à solução decantada, de forma a precipitar o polímero dissolvido (provavelmente PVC);
- Filtrar a solução com o polímero reprecipitado, usando um funil e papel de filtro.

4) Secar as amostras numa estufa de vácuo: as amostras de PS e PVC secam à temperatura de 120 °C durante a noite (cerca de 14 h) e as amostras de PET secam a 160 °C durante 6 h.

- 5) Retirar as amostras da estufa, deixar arrefecer num excicador e pesar.
- 6) Identificar todas as amostras separadas por FTIR.

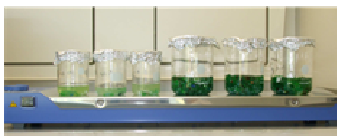
O método de dissolução selectiva/reprecipitação (DS/R) está representado esquematicamente na Figura 32.

Dissolução Selectiva/Reprecipitação (DS/R)

Mistura Modelo Ternária de 5%PS+10%PVC+85%PET



- 1° - dissolução com tolueno para separar o PS
- 2° - dissolução com tetrahydrofurano para separar o PVC
- 3° - PET permanece como o plástico não dissolvido



As soluções poliméricas são reprecipitadas com um não-solvente (metanol)



A mistura de solventes é filtrada para separar o polímero



As amostras secam numa estufa de vácuo durante 6 h a 120 °C para o PS e PVC e a 160 °C para o PET



Os filmes das amostras recuperadas foram prensados a quente e analisados por FTIR



Figura 32 – Representação esquemática do método de dissolução selectiva/reprecipitação (DS/R) usado neste trabalho.

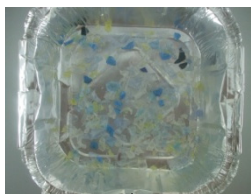
5.4 Método de Estufa

O método de Estufa que se descreve a seguir é um método empírico usado para a análise qualitativa dos polímeros presentes nas misturas, e a sua utilização serviu como termo de comparação com os métodos de dissolução selectiva.

Este método de estufa testado experimentalmente está baseado no trabalho descrito na norma ASTM D 5991-96 (2002), aplicável a misturas de PET e PVC, e consiste simplesmente em colocar as amostras numa estufa a 200 °C durante, aproximadamente, 1 hora, e separar os materiais de acordo com as transformações físicas que sofreram durante esse período. O que se observa é que, a essa temperatura, o PVC carboniza, o PS funde e o PET não altera o seu aspecto. A Figura 33 representa esquematicamente o procedimento experimental usado neste método. [68]

Método de Estufa

Mistura Modelo Ternária de PS+PVC+PET



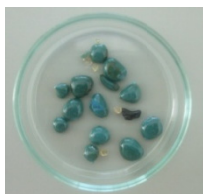
Aquecer as amostras numa estufa a 200 °C durante, aproximadamente, 1 h



Retirar as amostras da estufa e separar os três tipos de plásticos de acordo com as características físicas apresentadas



PS funde



PVC carboniza



PET não altera o seu aspecto



Os filmes das amostras recuperadas foram prensados a quente e analisados por FTIR



Figura 33 – Representação esquemática do método de estufa usado neste trabalho.

6 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização dos materiais usados

Os materiais seleccionados para o presente estudo foram os três polímeros mais abundantes em embalagem e caracterizados por densidade superior a 1 g/cm^3 . Estes polímeros, tal como indicado no Capítulo 1, são o PET, o PS e o PVC. As poliolefinas (Polietilenos e Polipropileno), sendo muito abundantes nas aplicações em embalagem, são facilmente separáveis dos restantes plásticos por lavagem e separação por densidade, usando tanques de água (dada a sua baixa densidade). Os restantes plásticos têm densidades próximas, em particular o PVC e o PET, e superior a 1 g/cm^3 , o que torna a sua separação difícil. A separação física destes plásticos foi estudada e desenvolvida no Centro de Investigação CERENA, do Instituto Superior Técnico, usando alguns dos métodos sumariamente descritos no Capítulo 4. O estudo da eficiência das separações realizadas foi o objecto do estudo do trabalho aqui apresentado. Para o efectuar foram desenvolvidos métodos de separação laboratorial por dissolução, para a análise da composição exacta das misturas de plásticos provenientes da recolha selectiva e resultante dos métodos de separação física desenvolvidos no IST. De seguida apresenta-se a caracterização física e química dos materiais seleccionados, especificamente da sua densidade, espectro de infravermelhos e decomposição térmica por termogravimetria.

6.1.1 Densidades

A Tabela 4 e a Figura 34 mostram os resultados obtidos experimentalmente para as densidades dos vários plásticos provenientes de Resíduos de Embalagens.

Tabela 4 – Densidade medida e tabelada para os vários plásticos provenientes dos Resíduos de Embalagens. [67]

Amostra	Densidade tabelada [g/cm³]	Densidade medida [g/cm³]	Desvio padrão [g/cm³]
PET	1.32	1.31	0.05
PVC	1.38	1.21	0.07
PS	1.05	1.02	0.02
PP	0.91	0.86	0.07
PE	0.92	0.90	0.04

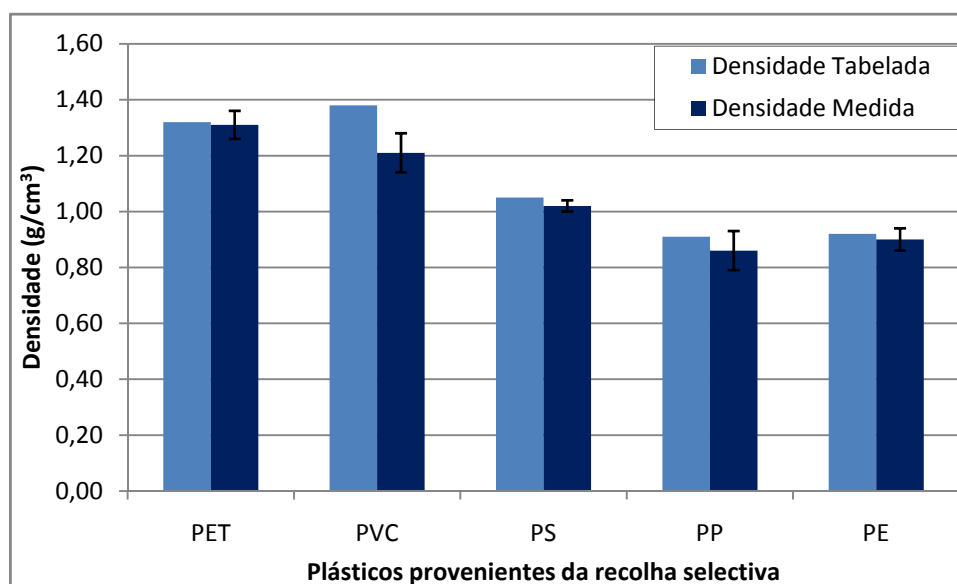


Figura 34 – Comparação entre as densidades medida e tabelada para os vários plásticos provenientes da recolha selectiva.

Através da Tabela 4 e da Figura 34 pode observar-se que a densidade medida para os diferentes plásticos provenientes de resíduos de embalagens é muito semelhante à densidade tabelada, excepto para o PVC, em que a diferença é de 0.17 g/cm³, o que se pode dever ao tipo de PVC usado neste estudo ou então à quantidade de plasticizante presente no polímero. Como as densidades do PP e PE são menores do que a da água ($d = 1.00 \text{ g/cm}^3$), numa mistura dos 5 materiais anteriores (PE, PP, PVC, PS e PET), estes dois podem ser facilmente separados por diferença de densidades pois flutuam na água, enquanto o PS, PET e PVC afundam. No caso do PET e PVC, a densidade é muito semelhante, e a densidade do PS é muito próxima da dos outros dois plásticos, daí a

necessidade de se encontrar um método que consiga separar estes materiais, mas que não seja afectado pela densidade dos mesmos.

6.1.2 Espectroscopia de Infravermelhos (FTIR)

6.1.2.1 FTIR do Poliestireno (PS)

O Poliestireno (PS) é um homopolímero produzido através da polimerização de radical livre do monómero do estireno, um hidrocarboneto líquido que é comercialmente fabricado a partir do petróleo. A figura 35 mostra a estrutura química da unidade repetitiva da molécula de PS. [69]

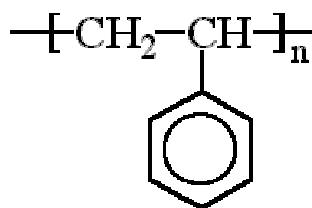


Figura 35 – Estrutura química da unidade repetitiva da molécula de PS. [70]

A Figura 36 mostra o espectro FTIR do PS com as suas bandas de absorção características assinaladas.

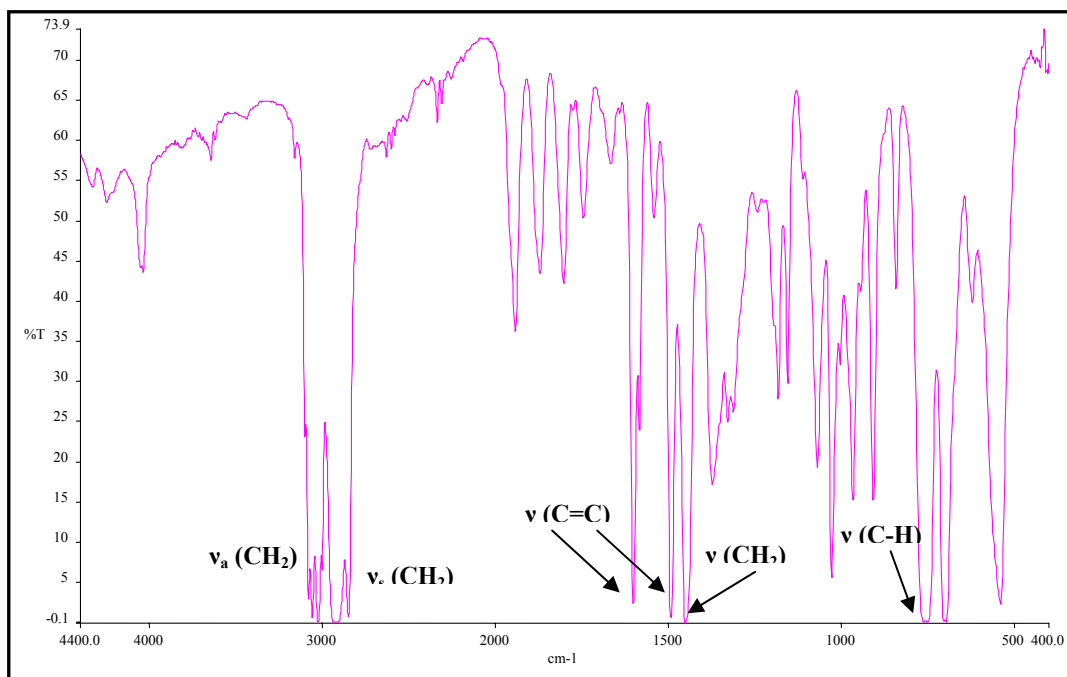


Figura 36 - Espectro de FTIR de PS, com as bandas de absorção características assinaladas.

Na Tabela 5 estão identificadas as bandas de absorção de infravermelho características do espectro de FTIR do PS.

Tabela 5 – Bandas de absorção de IV características do espectro de FTIR do PS.

Frequência/cm ⁻¹	Grupo
<u>Relativamente às Poliolefinas:</u>	
2940 – 2960	Vibração de estiramento assimétrica: ν_a (CH)
2850 - 2970	Vibração de estiramento simétrica: ν_s (CH)
~ 1470	Deformação (CH ₂)
<u>Relativamente ao Poliestireno:</u>	
1602 ; 1495	ν (C=C) do anel aromático (duas bandas)
760	Vibração fora do plano dos hidrogénios do anel benzénico
700	Vibração de deformação do anel benzénico
3030 - 3060	Vibração de estiramento do grupo C-H do anel aromático

6.1.2.2 FTIR do Policloreto de vinilo (PVC)

O Policloreto de vinilo (PVC) contém 57% em peso de cloro (derivado do cloreto de sódio) e 43% em peso de eteno (derivado do petróleo). Através de uma reacção química o etileno e o cloro combinam-se formando o diclorato de etileno, que por sua vez é transformado num gás chamado cloreto de vinilo.

O PVC é um dos termoplásticos mais utilizados, pode ser rígido ou flexível e geralmente é misturado com estabilizantes, lubrificantes, plasticizantes e pigmentos. São sempre usados estabilizadores ao calor, que previnem a degradação com libertação de cloreto de hidrogénio, subsequente formação de cor e perda de propriedades físicas. Outros aditivos, tais como ajudantes de processamento, modificadores de impacto e lubrificantes são usados no PVC rígido. Os plasticizadores são materiais que conferem flexibilidade ao PVC e são usados maioritariamente no PVC flexível, apesar de se adicionarem também níveis baixos de alguns plasticizadores para promover a estabilidade durante o processamento.[69][70] A Figura 37 mostra a estrutura química da unidade repetitiva da molécula de PVC.

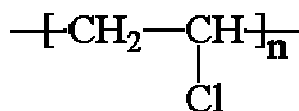


Figura 37 – Estrutura química da unidade repetitiva da molécula de PVC. [70]

A Figura 38 mostra o espectro de FTIR do PVC com e sem plasticizante, com as suas bandas características assinaladas.

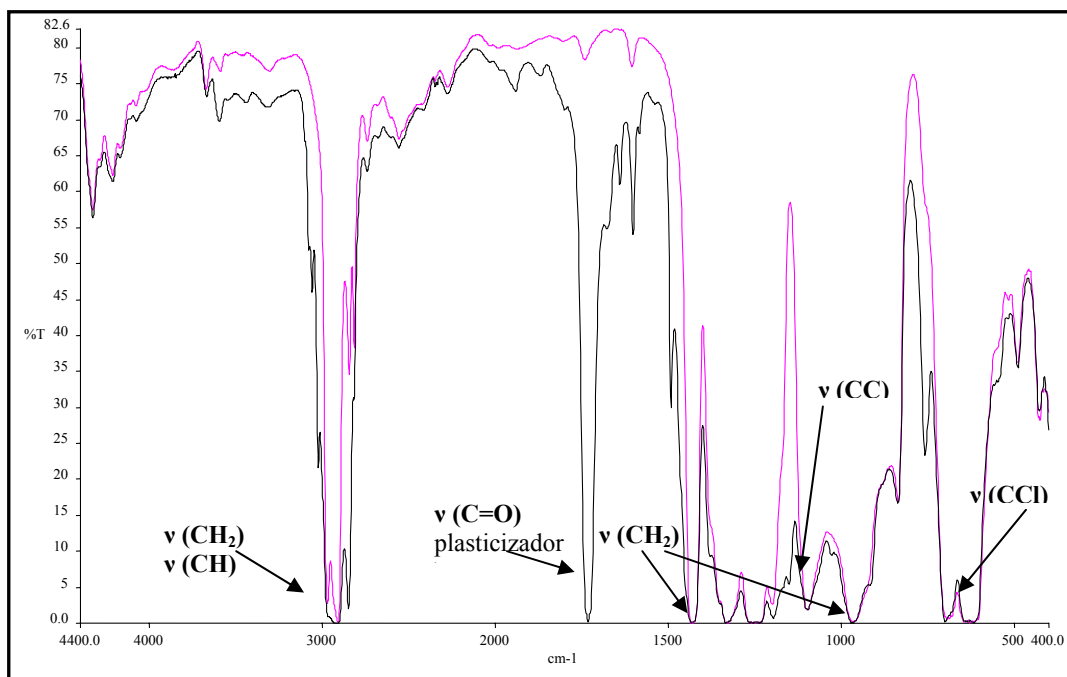


Figura 38 - Espectro de FTIR de PVC virgem (rosa) e de PVC com plasticizante (preto), com as bandas características assinaladas.

Na Tabela 6 estão identificadas as bandas de absorção de infravermelho características do espectro de FTIR do PVC.

Tabela 6 – Bandas de absorção de IV características do espectro de FTIR do PVC.

Frequência/cm ⁻¹	Grupo
<u>Relativamente aos polímeros vinílicos:</u>	
2940	Vibração de estiramento ν (CH ₂) e ν (CH)
1430	Vibração de deformação δ (CH ₂)
1100	Vibração de estiramento ν (CC)
970	Vibração de deformação δ (CH ₂)
<u>Relativamente ao PVC:</u>	
1330-1255	Vibração de deformação δ (CH) em HC-Cl
690	Vibração de estiramento ν (CCl)

Quando no espectro de PVC aparece uma banda a cerca de 1200 cm^{-1} (banda C-O-C, geralmente muito forte) e outra a aproximadamente 1720 cm^{-1} (banda C=O de éster), significa que o PVC contém um plasticizante, provavelmente um éster.

6.1.2.3 FTIR do Politereftalato de Etileno (PET)

O PET é um polímero de condensação derivado do ácido tereftálico (TPA) ou dimetil tereftalato (DMT) e etilenoglicol (EG). A polimerização ocorre por aquecimento destes sistemas com um catalisador e remoção ou de água ou de metanol. Esta é uma reacção reversível, sendo que na direcção directa, a polimerização ocorre por esterificação, e na reacção inversa, a despolimerização ocorre por hidrólise.

O PET é uma molécula linear que existe quer no estado amorfo quer no cristalino. No estado cristalino as moléculas estão altamente organizadas e formam cristalites. Quer nos polímeros amorfos como nos cristalinos as moléculas podem ser orientadas uniaxialmente ou biaxialmente. Em qualquer caso a orientação aumenta grandemente a resistência do PET, porque a orientação induzida pela deformação usualmente confere alguma cristalinidade.[69][70] A figura 39 mostra a estrutura química da unidade repetitiva da molécula de PET.

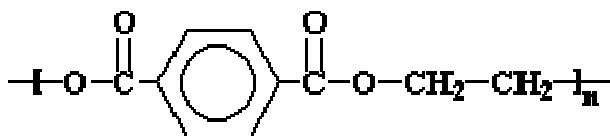


Figura 39 – Estrutura química da unidade repetitiva da molécula de PET. [70]

A Figura 40 mostra o espectro de FTIR do PET com as suas bandas características assinaladas.

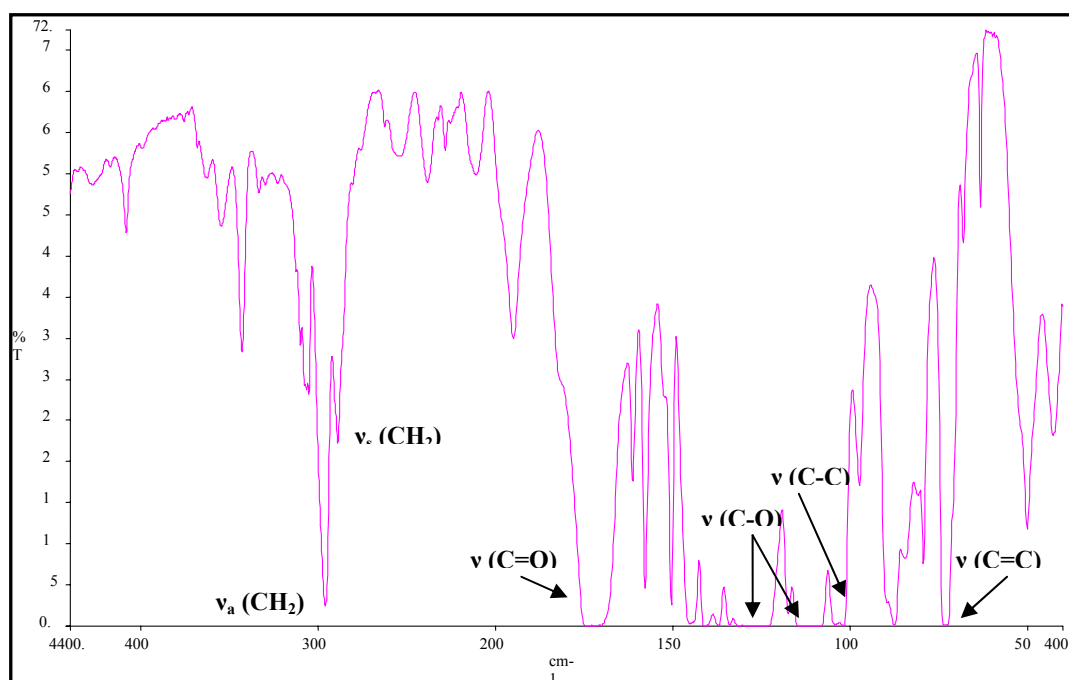


Figura 40 – Espectro de FTIR de PET, com as bandas características assinaladas.

Na Tabela 7 estão identificadas as bandas de absorção de infravermelho características do espectro de FTIR do PET.

Tabela 7 – Bandas de absorção de IV características do espectro de FTIR do PET.

Frequência/cm ⁻¹	Grupo
<u>Relativamente aos poliésteres:</u>	
1720-1750	Vibração de estiramento ν (C=O)
1020-1250	Vibração de estiramento ν (C-O) e (C=O) – pico forte
1160-1300	Vibração de estiramento ν (C-O) – 2 picos
<u>Relativamente ao PET:</u>	
1265	Vibração de estiramento ν (C-O)
1110	Vibração de estiramento ν (C-C)
725	Vibração de estiramento ν (C=C) do anel benzénico substituído

Quando o grupo éster se encontra ligado a um anel aromático, a vibração de estiramento C=O absorve a frequências mais baixas, 1720 cm⁻¹. A parte aromática é facilmente identificável pelo estiramento C=C do anel a 1150, 1600-1500, 1235 cm⁻¹ e um ou mais

modos de deformação a $850\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. Dois picos característicos do tereftalato na região da vibração de estiramento C-O a 1110 e 1263 cm^{-1} .

A banda a 725 cm^{-1} surge a menores frequências do que é usual para um anel benzénico devido à extensa deslocalização do sistema de electrões π na molécula (anel benzénico parassubstituído devido à deformação do protão do anel benzénico).

6.1.2.4 Sobreposição dos espectros de FTIR dos Polímeros

As Figuras seguintes, da 41 à 43, mostram os espectros dos três polímeros estudados, PS, PVC e PET sobrepostos uns aos outros, de forma a determinar a possibilidade de identificação de bandas características de cada um, para poder distingui-los, no caso de se encontrarem misturados.

Na Figura 41 mostram-se os espectros de PVC e de PET sobrepostos, com as bandas que os distinguem assinaladas. Como se observa, o PVC proveniente de embalagens contém grande quantidade de plasticizantes, que são normalmente ésteres, e por isso aparece uma banda a cerca de 1200 cm^{-1} (banda C-O-C, geralmente muito forte) e outra a aproximadamente 1720 cm^{-1} (banda C=O de éster) no espectro do PVC, que se sobrepõe ao espectro de FTIR do PET. Por este motivo, a identificação de pequenas quantidades de um polímero no outro é muito difícil, e a determinação quantitativa baseada no espectro de IV não é possível.

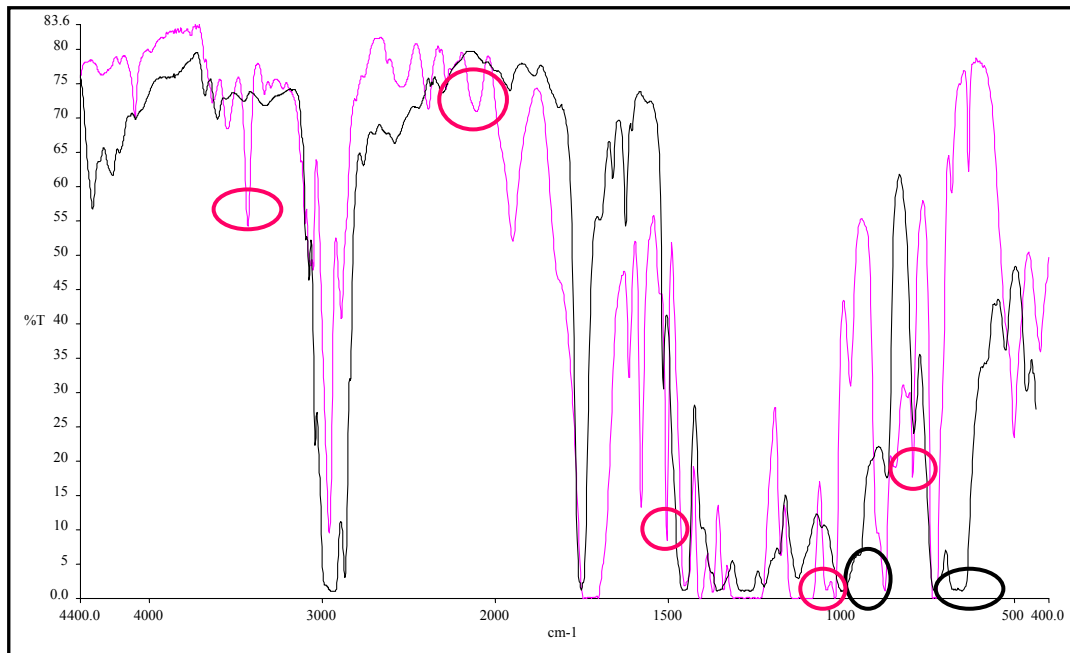


Figura 41 – Espectro de FTIR de PVC (preto) e de PET (rosa), com as bandas que os distinguem assinaladas.

Na Figura 42 mostram-se os espectros de FTIR de PET e de PS sobrepostos, com as bandas que os distinguem assinaladas. É possível determinar a presença de PS qualitativamente, quando misturado com o PET, pois conseguem-se observar bandas características que distinguem os polímeros.

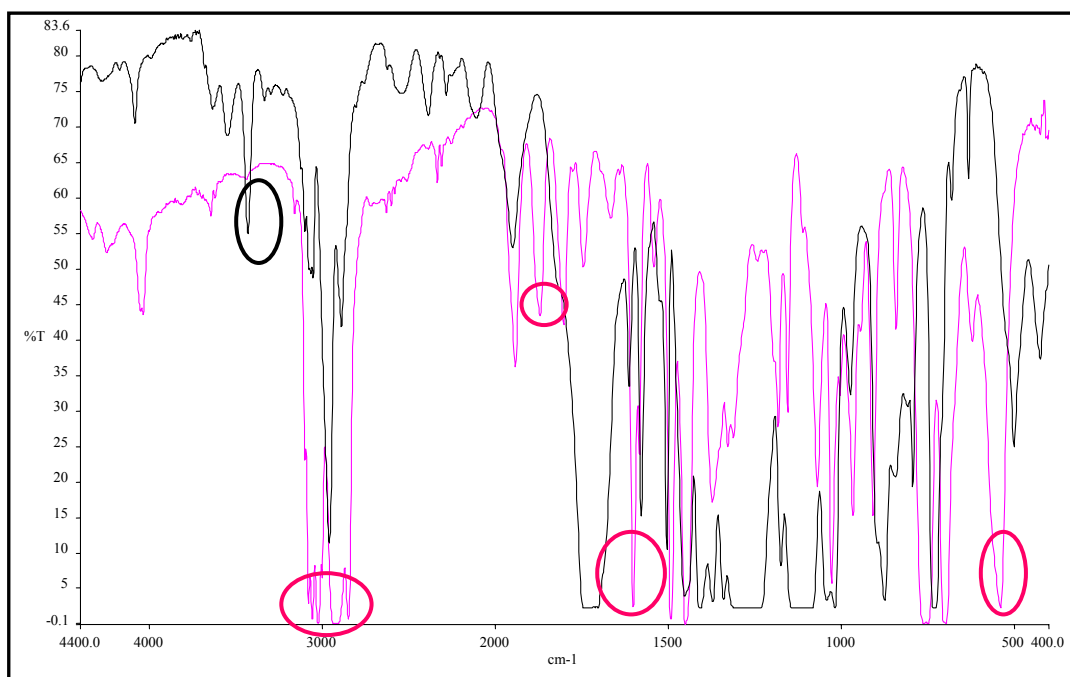


Figura 42 – Espectro de FTIR de PET (preto) e de PS (rosa), com as bandas que os distinguem assinaladas.

Na Figura 43 mostram-se os espectros de FTIR de PVC e de PS sobrepostos, com as bandas que os distinguem assinaladas. Entre os espectros de PVC e PS, é possível distinguir a presença de PS, devido às bandas presentes na região 2000-1750 cm^{-1} , assim como a presença de C-H aromáticos, características deste material.

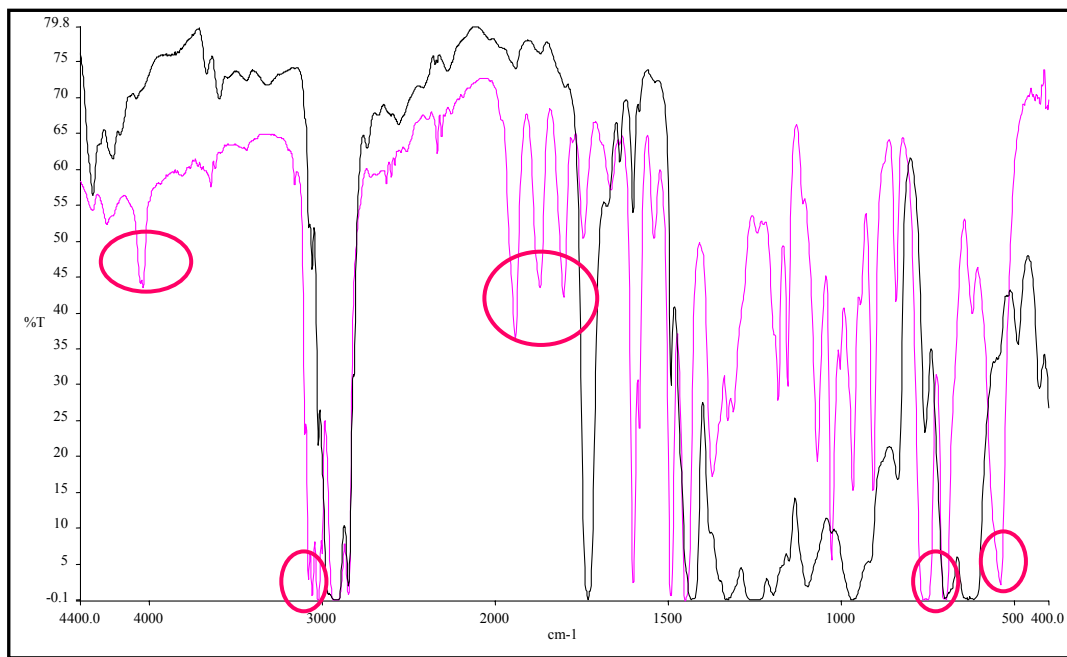


Figura 43 - Espectro de FTIR de PS (rosa) e de PVC (preto), com as bandas que os distinguem assinaladas.

6.1.3 Termogravimetria

A técnica de Termogravimetria foi usada para caracterização dos polímeros estudados e também para verificar a possibilidade de quantificar cada um dos polímeros presentes em misturas destes materiais.

Nos pontos seguintes são apresentados os termogramas de cada um dos polímeros individuais e de misturas binárias entre eles, com os respectivos cálculos relativos ao início de degradação (onset point) e à perda de massa.

Para realizar o ensaio de TGA, os plásticos foram reduzidos à forma de pó e convenientemente homogeneizados, de modo a que as amostras analisadas por TGA, de pequena massa (aproximadamente 10-20 mg) representem a amostra macroscópica em estudo. Realizaram-se três ensaios de TGA para cada material.

6.1.3.1 TGA de Poliestireno (PS)

A Figura 44 mostra a curva de TGA obtida para o PS com os cálculos relativos ao início da degradação (onset point) e à perda de massa.

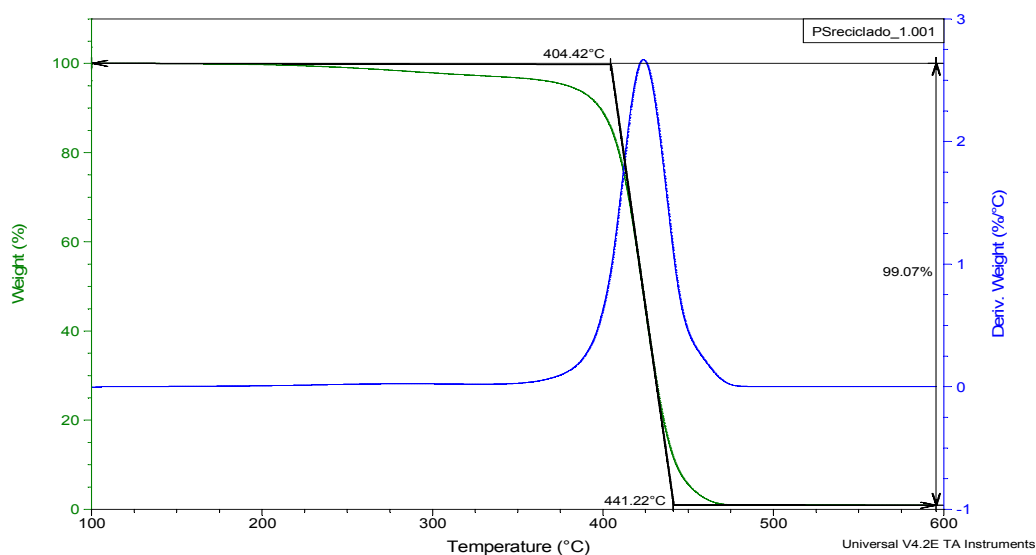


Figura 44 – Curva de TGA do PS de partida, com os cálculos relativos ao Onset Point e à perda de massa.

A Tabela 8 refere os resultados obtidos no ensaio, em relação ao onset point e à perda de massa do PS.

Tabela 8 – Onset point e percentagem de massa perdida, obtidos por TGA, para o PS.

Amostra	Onset point_1 (°C)	Perda de massa total (%)
PS	404.02	99.08
<i>Desvio Padrão</i>	<i>0.35</i>	<i>0.05</i>

Como se pode observar pelos resultados obtidos para a análise de TGA do PS, o início da degradação térmica, ou onset point da curva de degradação, ocorre tipicamente a cerca de 404 °C e a perda de massa é quase total, correspondendo a cerca de 99 %.

6.1.3.2 TGA de Policloreto de vinilo (PVC)

A Figura 45 mostra a curva de TGA obtida para o PVC com os cálculos relativos ao onset point e à perda de massa.

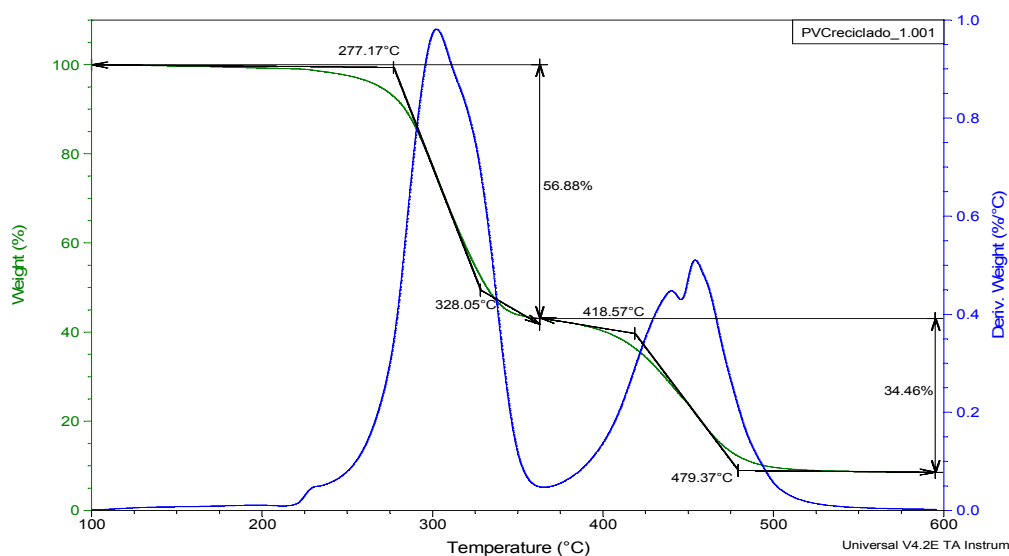


Figura 45 – Curva de TGA do PVC com os cálculos relativos ao Onset Point e à perda de massa.

A Tabela 9 refere os resultados obtidos no ensaio, em relação ao início da degradação (onset point) no primeiro e segundo patamares e à perda de massa do PVC.

Tabela 9 – Onset point e percentagens de massa perdidas para o PVC.

Amostra	Onset point_1 (°C)	Perda de massa_1 (%)	Onset point_2 (°C)	Perda de massa_2 (%)	Perda de massa total (%)
PVC	278.07	56.94	418.01	34.40	91.34
<i>Desvio Padrão</i>	<i>1.16</i>	<i>0.25</i>	<i>0.56</i>	<i>0.10</i>	<i>0.33</i>

Como se pode observar pelos resultados obtidos para a análise de TGA do PVC, este apresenta dois patamares distintos, caracterizados por diferentes inícios de degradação (onsets) e perdas de massa. O primeiro passo de degradação observa-se a cerca de 278 ± 1 °C e é relativo à liberação de HCl durante a reacção de decomposição térmica do PVC, correspondendo a uma perda de massa de 56.94 ± 0.25 %, ou seja, à perda da totalidade do cloro presente no PVC, sob a forma de HCl.[71] O segundo patamar corresponde a um onset de 418 ± 0.6 °C e uma perda de massa de 34.40 ± 0.10 % e é relativo à degradação da cadeia principal de carbonos que resta após o primeiro passo de degradação. A perda total de massa corresponde a cerca de 91 %.

6.1.3.3 TGA de Politereftalato de etileno (PET)

A Figura 46 mostra a curva de TGA obtida para o PET com os cálculos relativos ao início da degradação (onset point) e à perda de massa.

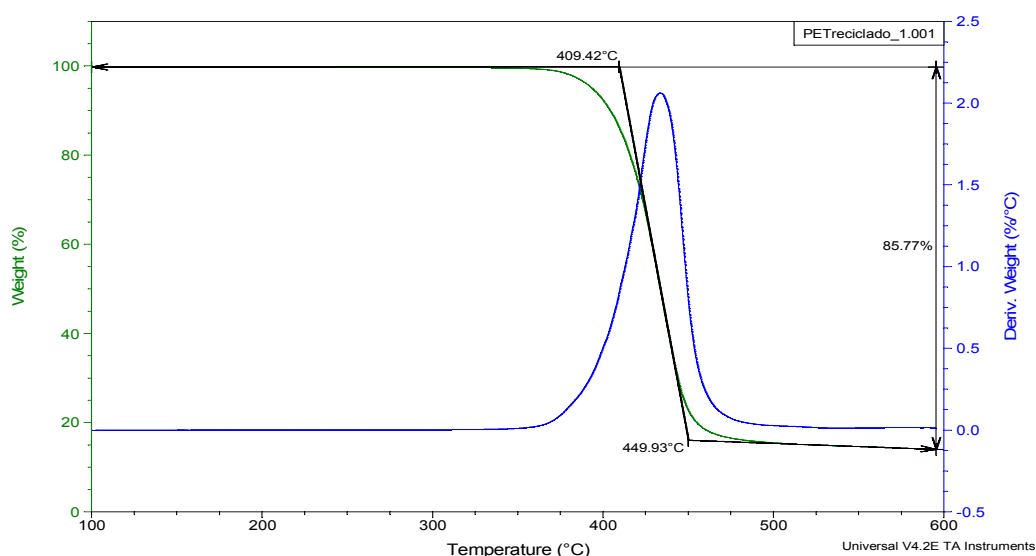


Figura 46 – Curva de TGA obtida para o PET.

A Tabela 10 refere os resultados obtidos no ensaio, em relação ao onset point e à perda de massa do PET.

Tabela 10 – Onset point e percentagem de massa perdida para obtidos por TGA para o PET.

Amostra	Onset point_1 (°C)	Perda de massa total (%)
PET	407.72	87.07
<i>Desvio Padrão</i>	<i>1.51</i>	<i>1.16</i>

Como se pode observar pelos resultados obtidos para a análise de TGA do PET, só ocorre o início da degradação do polímero a cerca de 408 °C, com uma perda de massa de apenas 87 %, restando cerca de 13 % de resíduo do material, após o ensaio.

6.1.3.4 Sobreposições de Termogramas dos vários Plásticos

A Figura 47 mostra a sobreposição das curvas de TGA para uma mistura de PET e PVC (50/50).

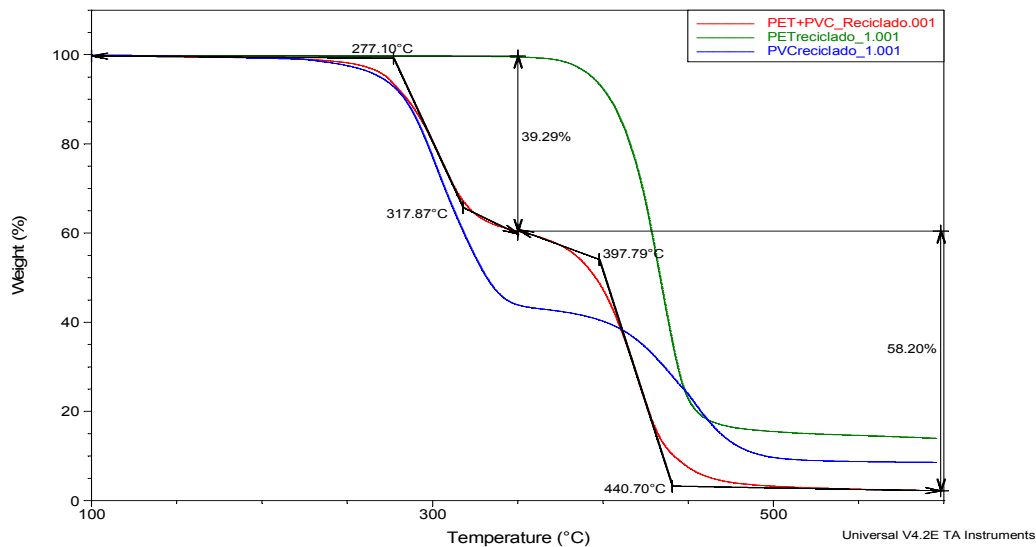


Figura 47 – Sobreposição das curvas de TGA de PET+PVC, PET e PVC.

A Tabela 11 mostra os valores obtidos para os inícios de degradação (onset point) da mistura PET+PVC e os valores para cada um destes polímeros individualmente.

Tabela 11 – Onset point e percentagem de massa perdida, obtidos por TGA, para a mistura de PET+PVC e para os polímeros PET e PVC.

Amostra	Onset point_1 (°C)	Perda de massa_1 (%)	Onset point_2 (°C)	Perda de massa_2 (%)	Perda de massa total (%)
PET + PVC	277.10	39.29	397.79	58.20	97.49
<i>Desvio padrão</i>	-	-	-	-	-
PET	-	-	407.72	87.07	-
<i>Desvio padrão</i>	-	-	1.51	1.16	-
PVC	278.07	56.94	418.01	34.40	91.34
<i>Desvio padrão</i>	1.16	0.25	0.56	0.10	0.33

O PVC de partida apresenta num primeiro passo um processo de degradação a 278 ± 1 °C, enquanto o PET só degrada acima de 408 ± 2 °C. Em misturas de PET/PVC, o primeiro processo de degradação observado é devido à degradação de PVC (libertação de HCl). Este primeiro passo poderá ser usado para quantificar a composição da mistura binária em termos do teor em PVC.

A degradação do PET é mais extensa na presença de PVC, pois como o PET sofre hidrólise ácida, quando o PVC começa a degradar e liberta HCl, vai ajudar na degradação térmica do PET, o que se pode observar através da perda de massa, que é maior para a mistura PET+PVC (97.49%) do que para cada um dos plásticos individualmente (87% para o PET e 91% para o PVC).

A identificação dos produtos de degradação formados seria um auxílio importante para a análise e identificação dos polímeros de partida.

A Figura 48 representa um termograma obtido para uma mistura binária de PET + PS.

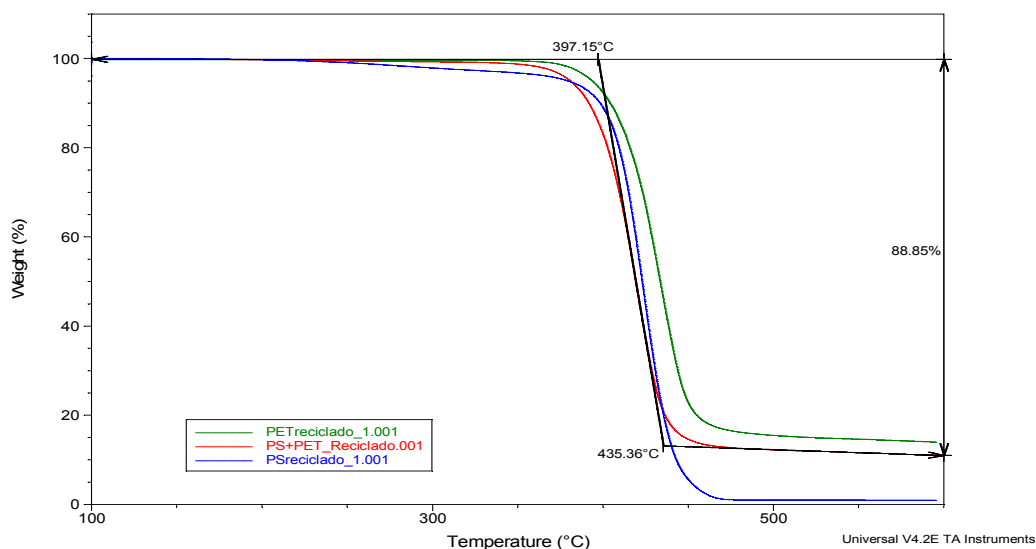


Figura 48 – Sobreposição das curvas de TGA de PET+PS, PET e PS.

A Tabela 12 mostra os valores obtidos para os onset de degradação da mistura PET+PS e os valores para cada um destes polímeros individualmente.

Tabela 12 – Onset point e percentagem de massa perdida, obtidos por TGA, para a mistura PET+PS e para PET e PS.

Amostra	Onset point_1 (°C)	Perda de massa total (%)
PET + PS	397.15	88.85
<i>Desvio padrão</i>	-	-
PET	407.72	87.07
<i>Desvio padrão</i>	1.51	1.16
PS	404.02	99.08
<i>Desvio padrão</i>	0.35	0.05

Os processos de degradação do PS e do PET observam-se a temperaturas muito próximas, o que limita a aplicabilidade do método de TGA na quantificação de misturas. A decomposição do PS dá-se em maior extensão, com uma perda de massa de 99%, resultando numa percentagem de resíduo menor do que no caso do PET, que sofre uma perda de massa de 87%. No entanto, este factor é difícil de quantificar, uma vez que varia com as características do plástico e do tipo de mistura.

A Figura 49 representa um termograma obtido para uma mistura física binária de PVC + PS e a Tabela 13 apresenta os resultados experimentais obtidos.

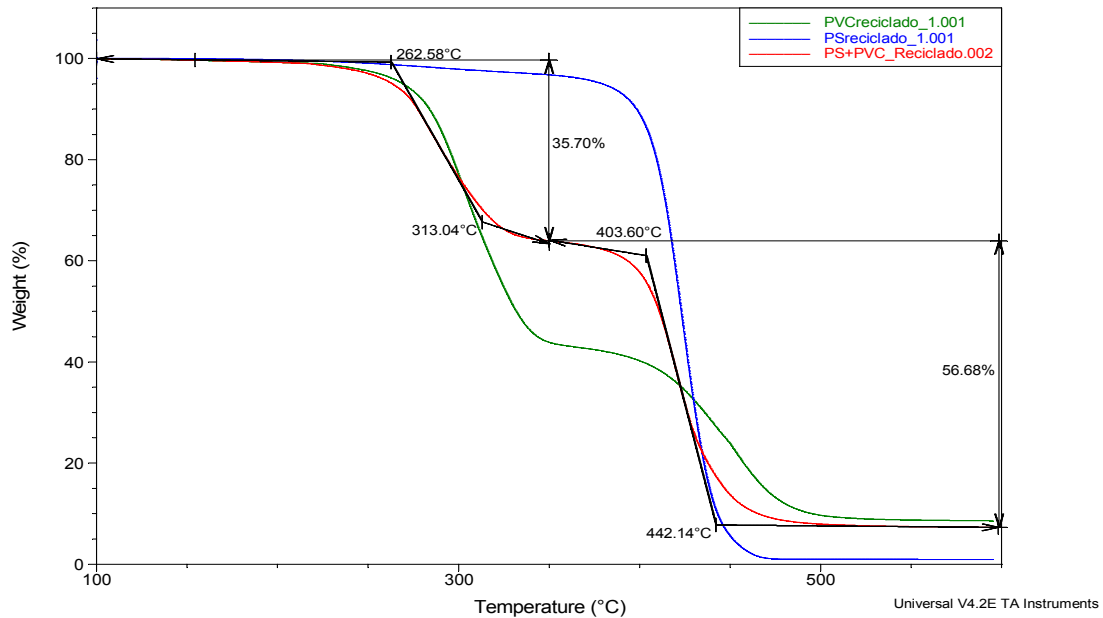


Figura 49 – Sobreposição das curvas de TGA de PVC+PS, PVC e PS.

A Tabela 13 mostra os valores obtidos para os onset de degradação da mistura PVC+PS e os valores para cada um destes polímeros individualmente.

Tabela 13 – Onset point e percentagem de massa perdida, obtida por TGA, para a mistura PVC+PS e para os polímeros PS e PVC.

Amostra	Onset point_1 (°C)	Perda de massa_1 (%)	Onset point_2 (°C)	Perda de massa_2 (%)	Perda de massa total (%)
PVC + PS	262.58	35.70	403.60	56.68	92.38
<i>Desvio padrão</i>	-	-	-	-	-
PS	-	-	404.02	99.08	-
<i>Desvio padrão</i>	-	-	0.35	0.05	-
PVC	278.07	56.94	418.01	34.40	91.34
<i>Desvio padrão</i>	1.16	0.25	0.56	0.10	0.33

Na mistura PVC+PS o PVC pode ser quantificado pela análise do primeiro passo de degradação. No entanto, parece observar-se que a mistura dos dois plásticos afecta o processo de degradação. A temperatura do início da degradação é mais baixa para a mistura (263 °C), em comparação com o início da degradação do PVC, que começa aos 278 °C.

De uma forma geral pode observar-se que:

a) A degradação térmica do PET e do PS é muito semelhante, apresentando um passo de degradação cima de 400 °C.

b) A degradação térmica do PVC é diferente da do PET e PS, apresentando dois passos de degradação, o primeiro a uma temperatura relativamente baixa (acima de 270 °C), correspondendo à eliminação do HCl, e um segundo passo a uma temperatura mais elevada, correspondendo à degradação da cadeia principal. O primeiro passo de eliminação de ácido clorídrico do PVC é característico e pode ser usado na quantificação do PVC presente em misturas poliméricas. Assim, a perda de massa observada no primeiro passo de degradação, acima de 270 °C, corresponderá a aproximadamente 58.3 % do PVC presente na amostra

c) Existem algumas limitações nesta técnica, quando aplicada ao estudo de misturas de plásticos, pois é necessário que os materiais sejam moídos num pó muito fino, de forma a serem bem misturados, e a amostragem também é complicada devido às pequenas quantidades de amostra utilizadas em cada ensaio (cerca de 10 mg).

6.2 Dissolução Selectiva em Misturas Modelo

6.2.1 Análise da Solubilidade

Foi estudada a solubilidade dos três tipos de polímeros a usar no estudo (PS, PVC e PET), nos solventes seleccionados (tolueno e tetrahidrofurano). Estes dados serviram para verificar se os solventes usados dissolviam, para além do plástico que queríamos estudar, mais alguma fracção dos outros plásticos presentes na mistura.

O procedimento experimental consistiu em dissolver aproximadamente 1 g de plástico em 25 mL de solvente durante cerca de 4h e registar os resultados obtidos.

A Tabela 14 e a Figura 50 apresentam os resultados obtidos para a solubilidade dos polímeros PS, PVC e PET em Tolueno.

Tabela 14 – Resultados experimentais de testes de solubilidade com Tolueno para os vários plásticos provenientes de Resíduos de Embalagens.

TOLUENO					
Amostra		Início (g)	Plástico dissolvido (%)	Plástico não dissolvido (%)	Total recuperado (dissolvido + não dissolvido) (%)
PS	Média	1,0038	99,15	0,00	99,15
	Desv. Pad.	0,0031	0,07	0,00	0,07
PVC	Média	1,0035	1,95	97,80	99,75
	Desv. Pad.	0,0016	0,11	0,20	0,30
PET	Média	1,0042	0,04	99,54	99,58
	Desv. Pad.	0,0014	0,01	0,08	0,09

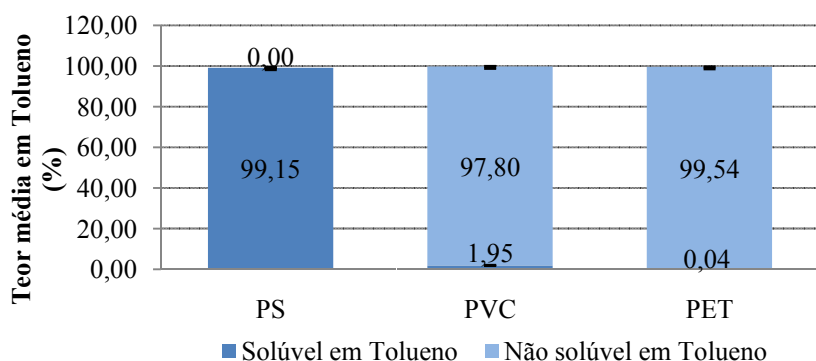


Figura 50 – Resultados experimentais para a solubilidade de PS, PVC e PET em Tolueno.

A partir da Tabela 14 e das Figuras 50 apresentadas observa-se que o tolueno dissolveu completamente o PS, dissolveu 1.95 ± 0.11 % da massa inicial de PVC e 0.04 ± 0.01 % do PET.

O PVC apresenta maior perda de massa devido à grande quantidade de aditivos que são incorporados neste polímero. Esta quantidade pode variar de amostra para amostra, dependendo da composição do PVC presente nos resíduos sólidos urbanos.

A Tabela 15 e a Figura 51 apresentam os resultados obtidos para a solubilidade dos polímeros PS, PVC e PET em Tetrahydrofurano.

Tabela 15 – Resultados experimentais de testes de solubilidade com Tetrahydrofurano para os vários plásticos provenientes de Resíduos de Embalagens.

TETRAHIDROFURANO					
Amostra		Início (g)	Plástico dissolvido (%)	Plástico não dissolvido (%)	Total recuperado (dissolvido + não dissolvido) (%)
PS	Média	1,0021	99,29	0,00	99,29
	Desv. Pad.	0,0020	0,15	0,00	0,15
PVC	Média	1,0038	99,40	0,00	99,40
	Desv. Pad.	0,0015	0,13	0,00	0,13
PET	Média	1,0067	0,12	99,21	99,33
	Desv. Pad.	0,0006	0,01	0,20	0,21

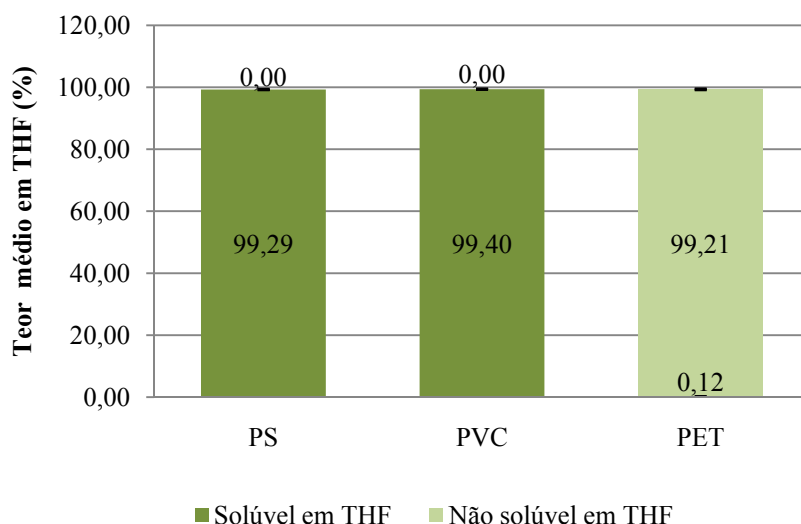


Figura 51 – Resultados experimentais para a solubilidade de PS, PVC e PET em Tetrahidrofurano.

No caso do tetrahidrofurano, este dissolve completamente o PS e o PVC, mas apenas dissolveu 0.12 ± 0.01 % da massa inicial de PET. Observa-se assim que a solubilidade dos aditivos do PET em tolueno é quase nula e em THF é muito baixa.

6.2.2 Dissolução Selectiva/Evaporação Lenta (DS/EL)

Analysaram-se 6 misturas modelo de plásticos com a composição 5%PS+10%PVC+85%PET. Para tal usaram-se flocos dos plásticos provenientes de embalagens virgens, e pesaram-se as massas de cada um nas proporções indicadas de modo a preparar cerca de 10 g de mistura.

A análise foi realizada por dissolução selectiva com evaporação lenta do solvente (DS/EL), usando em primeiro lugar tolueno para dissolver o PS à temperatura ambiente (o tolueno não dissolve PVC nem PET à temperatura ambiente) e depois tetrahidrofurano para dissolver PVC à temperatura ambiente (o PET não é dissolvido por THF e é recolhido como a fracção não dissolvida), sendo a solução evaporada ao ar dentro de uma hotte com ventilação.

A Tabela 16 e a Figura 52 mostram os resultados obtidos para estas amostras. Os resultados para cada uma das misturas encontram-se no Anexo 2.

Tabela 16 – Resultados experimentais do processo de DS/EL para misturas modelo de plásticos de embalagens virgens com 5% PS + 10% PVC + 85% PET.

DS/EL	Quantidade Inicial (g)	PS (%)		PVC (%)		PET (%)		Total Final (%)
		Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim	
Média	10,0116	5,04	5,39	10,03	9,63	84,93	83,74	98,75
Desv. pad.	0,0044	0,04	0,11	0,02	0,12	0,05	0,48	0,47

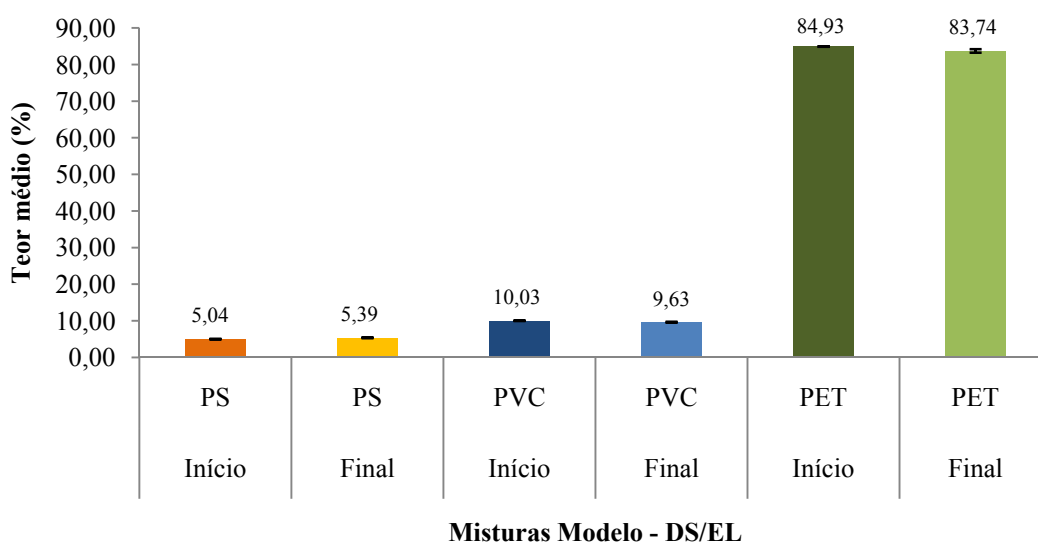


Figura 52 – Teores médios de PS, PVC e PET presentes nas misturas modelo de embalagens virgens, antes e após DS/EL.

De acordo com os dados da Tabela 16 e com a Figura 52 podemos observar que o teor de PS no final da dissolução é sempre superior ao inicial (cerca de 0.35%, em média), o que resulta da dissolução parcial de aditivos presentes principalmente no PVC, mas também no PET, para além da dissolução do PS à temperatura ambiente.

Quanto ao teor de PVC recuperado no final da dissolução passa-se o oposto, obtendo-se menor quantidade no final da dissolução (cerca de 0.40%, em média) pois uma pequena parte dos aditivos presentes no PVC foi dissolvida pelo tolueno, reduzindo ligeiramente a massa total deste plástico na mistura. O PET também tem um teor final menor que o

inicial (cerca de 1.19%, em média), uma vez que também houve uma pequena porção dos aditivos deste plástico que foram dissolvidos pelo tetrahidrofurano.

6.2.3 Método de Dissolução Selectiva/Evaporação Rápida (DS/ER)

Tal como no método apresentado anteriormente, analisaram-se 6 misturas modelo de plásticos de embalagens virgens com a composição 5%PS+10%PVC+85%PET, por dissolução selectiva/evaporação rápida (DS/ER) dos plásticos com um solvente apropriado, seguida de evaporação num evaporador rotativo.

Tal como anteriormente, foi usado em primeiro lugar tolueno para dissolver o PS à temperatura ambiente, de seguida tetrahidrofurano para dissolver PVC à temperatura ambiente; as soluções dos polímeros foram transferidas para balões e colocados num evaporador rotativo, onde o solvente foi rapidamente evaporado sob pressão à temperatura de cerca de 60 °C.

A Tabela 17 e a Figura 53 mostram os resultados obtidos para estas amostras. Os resultados experimentais obtidos para cada uma das misturas encontram-se no Anexo 2.

Tabela 17 – Resultados experimentais do processo de DS/ER para misturas modelo de plásticos de embalagens virgens com 5% PS + 10% PVC + 85% PET.

DS/ER	Quantidade Inicial (g)	PS (%)		PVC (%)		PET (%)		Total Final (%)
		Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim	
Média	9,9950	5,02	5,36	10,01	9,83	84,97	84,59	5,02
Desvio padrão	0,0175	0,02	0,04	0,02	0,06	0,04	0,07	0,02

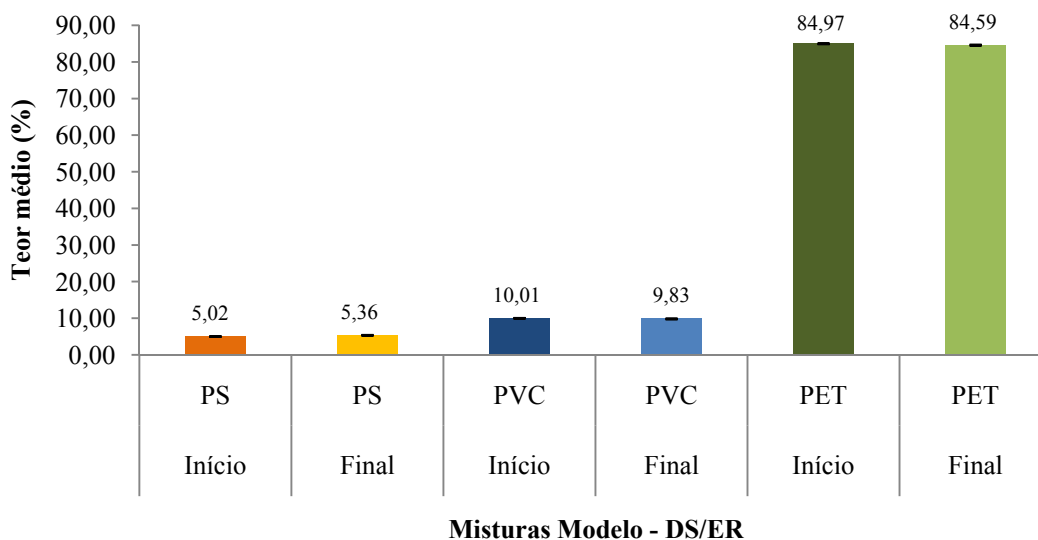


Figura 53 – Teores médios de PS, PVC e PET presentes nas misturas modelo de embalagens virgens, antes e após DS/ER.

A partir da Tabela 17 e da Figura 53 podemos observar que os resultados obtidos são muito semelhantes àqueles obtidos com o método anterior (DS/EL) e a justificação para estes é a mesma apresentada anteriormente. As vantagens do método DS/ER são que a evaporação do solvente é mais rápida (demora 5 a 10 minutos) e existe a possibilidade de recuperação e posterior reutilização do solvente usado, pois este é recolhido num balão de recuperação que se encontra ligado ao evaporador rotativo.

6.2.4 Método de Dissolução Selectiva/Reprecipitação (DS/R)

Foram analisadas 6 misturas modelo de plásticos de embalagens virgens com a composição 5%PS+10%PVC+85%PET, seguindo o procedimento apresentado anteriormente, por dissolução selectiva/reprecipitação (DS/R).

Foi usado em primeiro lugar tolueno para dissolver o PS à temperatura ambiente, a solução foi recolhida e foi reprecipitado o PS com metanol; de seguida usou-se tetrahydrofurano para dissolver PVC à temperatura ambiente, recolheu-se a solução e reprecipitou-se o PVC com metanol. Na operação de reprecipitação foram usadas

combinações de solvente/não-solvente (tolueno/metanol e tetrahidrofurano/metanol) de aproximadamente 80 mL/100 mL.

A Tabela 18 e a Figura 54 mostram os resultados obtidos para estas amostras. Os resultados experimentais obtidos para cada uma das misturas encontram-se no Anexo 2.

Tabela 18 – Resultados experimentais do processo de DS/R de misturas modelo de plásticos de embalagens virgens com 5% PS + 10% PVC + 85% PET.

DS/R	Quantidade Inicial (g)	PS (%)		PVC (%)		PET (%)		Total Final (%)
		Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim	
Média	10,0111	5,02	4,51	10,05	8,91	84,94	84,55	97,97
Desvio padrão	0,0102	0,03	0,21	0,02	0,29	0,04	0,06	0,34

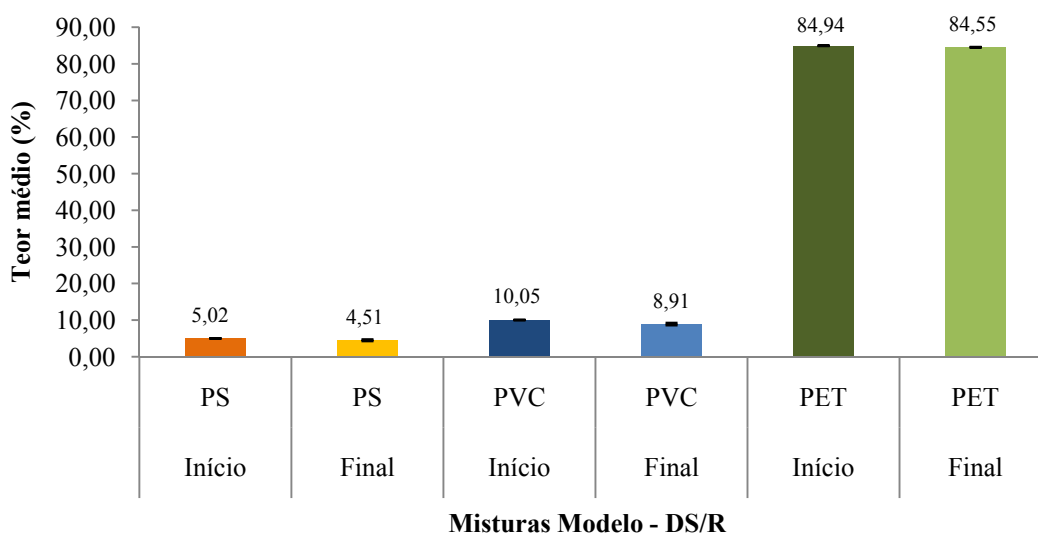


Figura 54 – Teores médios de PS, PVC e PET presentes nas misturas modelo de embalagens virgens, antes e após DS/R.

Os resultados obtidos com a reprecipitação do polímero (DS/R) mostraram perdas ligeiras na recuperação dos polímeros, pois durante a adição do não-solvente (metanol) é recuperado por precipitação o polímero puro, permanecendo em solução grande parte

dos aditivos presentes nestes materiais. Nos métodos de evaporação de solvente os aditivos presentes precipitam e são recuperados juntamente com o polímero.

Na tabela 18 e na Figura 54 podemos observar que o PS recuperado é sempre inferior ao inicial (cerca de 0.51%), a recuperação do PVC é ainda menor (cerca de 1.14%) pois é um material mais aditivado; a recuperação de PET é apenas ligeiramente inferior (cerca de 0.39%) uma vez que este plástico não foi nem dissolvido nem reprecipitado.

6.2.5 Comparação das três variantes do método de Dissolução Selectiva

Na Tabela 19 e na Figura 55 estão resumidos os resultados experimentais obtidos para as três variantes do método de dissolução selectiva estudado, dissolução selectiva/evaporação lenta (DS/EL), dissolução selectiva /evaporação rápida (DS/ER) e dissolução selectiva/reprecipitação (DS/R).

Tabela 19 – Resultados experimentais dos processos de DS/EL, DS/ER e DS/R usados em misturas modelo de plásticos de embalagens virgens com 5% PS+10% PVC+85% PET.

Amostra	Quantidade Inicial (g)	PS (%)		PVC (%)		PET (%)		Total Final (%)
		Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim	
DS/EL_média	10,0116	5,04	5,39	10,03	9,63	84,93	83,74	98,75
Desv. Padrão	0,0044	0,04	0,11	0,02	0,12	0,05	0,48	0,47
DS/ER_média	9,9950	5,02	5,36	10,01	9,83	84,97	84,59	99,78
Desv. Padrão	0,0175	0,02	0,04	0,02	0,06	0,04	0,07	0,08
DS/R_média	10,0111	5,02	4,51	10,05	8,91	84,94	84,55	97,97
Desv. Padrão	0,0102	0,03	0,21	0,02	0,29	0,04	0,06	0,34

As três variantes do processo de dissolução selectiva estudadas foram eficazes na separação quantitativa dos três polímeros.

Os plásticos separados foram recuperados com um teor superior ao inicial nos métodos de DS/EL e DS/ER, o que é justificado pela dissolução simultânea de aditivos presentes nos diferentes plásticos. Isto não se observou no método de DS/R, em que os plásticos foram recuperados com elevado grau de pureza e com menor contaminação por aditivos. Sendo assim, para uma quantificação rápida dos plásticos presentes em misturas, os métodos DS/EL e DS/ER são preferíveis, apesar de existir uma pequena contaminação que provém dos aditivos presentes nos outros plásticos na solução. O método que envolve a reprecipitação do plástico oferece resultados mais exactos em termos do teor em polímero, mas apresenta as desvantagens de tornar a análise mais demorada e de ser difícil a recuperação dos solventes utilizados, devido à mistura com metanol.

O método DS/R é mais adequado quando existe um interesse na reutilização dos plásticos recuperados e quando se pretende uma estimativa exacta para a composição da mistura, uma vez que com este método os polímeros recuperados estão livres da interferência da maior parte dos aditivos. Este método revelou-se mais dispendioso e lento, e tendo em conta os objectivos do trabalho, considerou-se que os dois primeiros métodos descritos eram apropriados para a análise da composição das misturas a estudar.

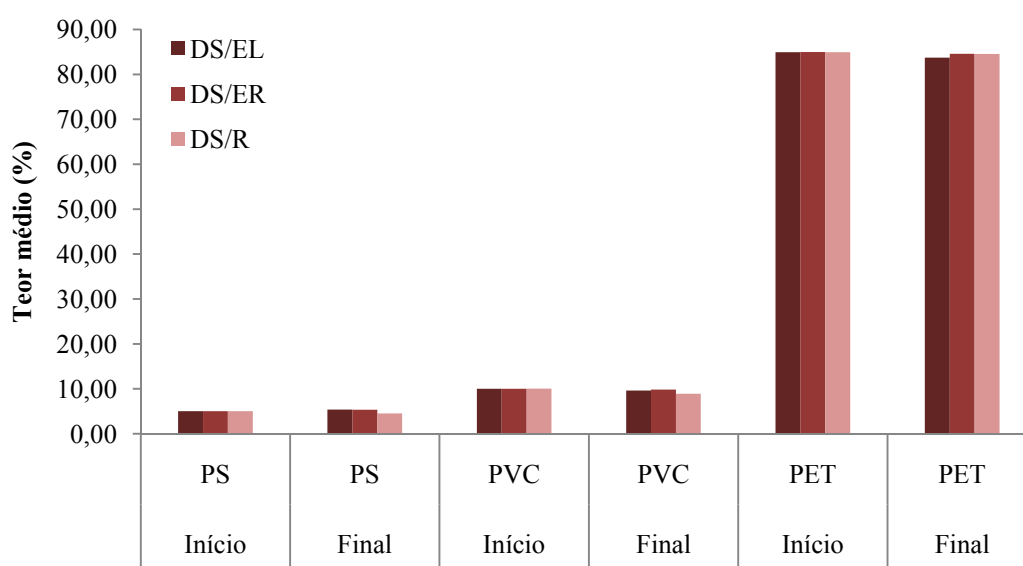


Figura 55 – Teor médio de PS, PVC e PET nas misturas modelo antes e após os métodos de DS/EL, DS/ER e DS/R.

6.2.6 Método de Estufa

Para as análises seguindo o Método de Estufa, prepararam-se amostras de aproximadamente 10 g de misturas modelo de plásticos reciclados com a composição de 5%PVC + 15% PS + 80% PET. A Figura 56 mostra as imagens dos três plásticos ao serem retirados da estufa, após o tratamento térmico descrito no capítulo 5.4, e na Tabela 20 e na Figura 57 apresentam-se os resultados experimentais obtidos.

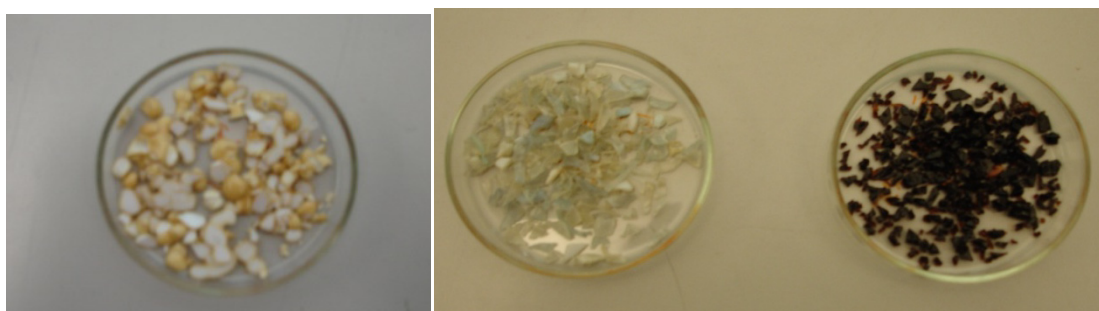


Figura 56 – Amostra de PS (esquerda, apresentando os flocos parcialmente fundidos), de PET (centro, apresentando os flocos inalterados) e amostra de PVC (direita, apresentando os flocos negros por degradação) após o método de estufa.

Tabela 20 – Resultados experimentais do método de estufa para misturas modelo de plásticos com uma composição de 5% PVC + 15% PS + 80% PET.

Amostra		PS		PVC		PET		Total	
Estufa		Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim
Estufa 1	(g)	1.5016	1.3682	0.5014	0.4925	8.0051	8.0811	10.0081	9.9418
	(%)	15.00	13.67	5.01	4.92	79.99	80.75	100.00	99.34
Estufa 2	(g)	1.5033	1.3868	0.5096	0.4988	8.0043	8.0397	10.0172	9.9253
	(%)	15.01	13.84	5.09	4.98	79.91	80.26	100.00	99.08
Estufa 3	(g)	1.5048	1.4390	0.5069	0.5061	8.0000	8.0166	10.0117	9.9617
	(%)	15.03	14.37	5.06	5.06	79.91	80.07	100.00	99.50
Média	(%)	<i>15.01</i>	<i>13.96</i>	<i>5.05</i>	<i>4.99</i>	<i>79.94</i>	<i>80.36</i>	<i>100.00</i>	<i>99.31</i>
Desvpad	(%)	<i>0.02</i>	<i>0.37</i>	<i>0.04</i>	<i>0.07</i>	<i>0.05</i>	<i>0.35</i>	<i>0.00</i>	<i>0.21</i>

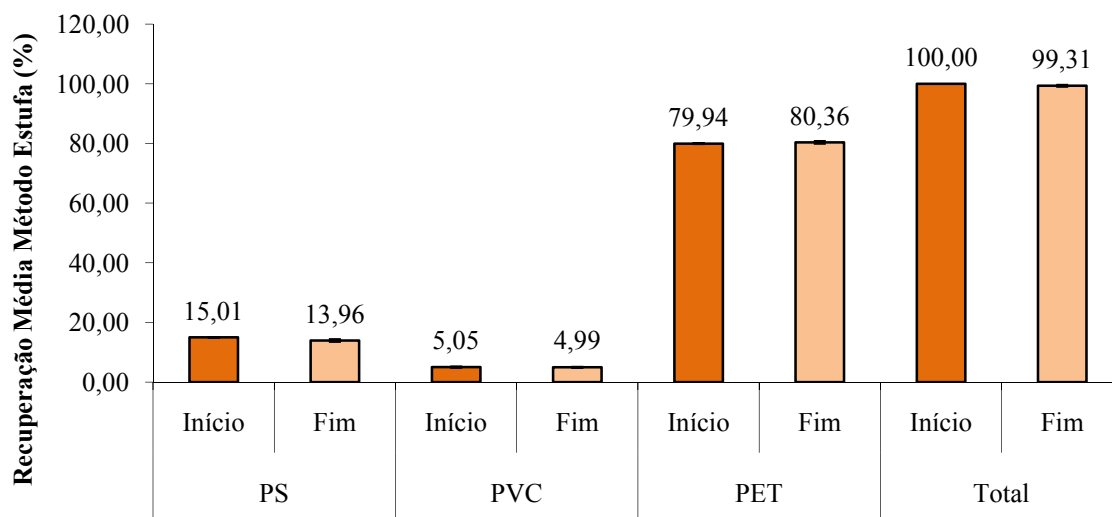


Figura 57 – Recuperação média de PS, PVC e PET após o método de estufa.

Depois de as amostras serem retiradas da estufa, observou-se que o PS fundiu e mudou de cor (passou de branco a amarelo) e ao fundir, aglomerou-se a alguns grânulos de outros plásticos, sendo que em alguns casos não foi possível separar os pedaços. O PVC carbonizou e mudou de cor, passando de amarelo para castanho-escuro. O PET permaneceu inalterado.

Observou-se que a após o método de Estufa, a quantidade de PS diminuiu (cerca de 1.05%), a quantidade de PVC diminuiu ligeiramente (cerca de 0.06%), permanecendo quase constante, enquanto a quantidade de PET aumentou (cerca de 0.42%). A diminuição da recuperação dos polímeros está relacionada com as perdas que podem surgir durante o processo, contudo observou-se uma relação entre a perda de PS e o aumento de PET, isto porque o PS fundiu durante o ensaio e aglomerou alguns grânulos de PET. Este facto demonstra que o método de estufa não é apropriado para a quantificação rigorosa dos três plásticos. No entanto, o Método de Estufa poderá ser usado para fornecer uma informação aproximada da composição da mistura de plásticos.

Para verificar a precisão do Método de Estufa na separação e quantificação de misturas de PVC e PET, realizaram-se alguns ensaios, em amostras com cerca de 5 g e uma composição de 50% PVC + 50% PET. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 21 e na Figura 58.

Tabela 21 – Resultados experimentais do método de estufa para misturas modelo de plásticos com uma composição de 50% PVC + 50% PET.

Amostra		PVC		PET		Total	
Estufa II		Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim
Estufa II	(g)	2.0034	1.9737	2.0025	1.9939	4.0059	3.9676
1	(%)	50.01	49.27	49.99	49.77	100.00	99.04
Estufa II	(g)	2.0051	1.9533	2.0018	1.9963	4.0069	3.9496
2	(%)	50.04	48.75	49.96	49.82	100.00	98.57
Estufa II	(g)	2.0051	1.9709	2.0033	1.9971	4.0084	3.9680
3	(%)	50.02	49.17	49.98	49.82	100.00	99.04
Média	(%)	50.02	49.06	49.98	49.80	100.00	98.88
Desv. Pad.	(%)	0.02	0.28	0.02	0.03	0.00	0.27

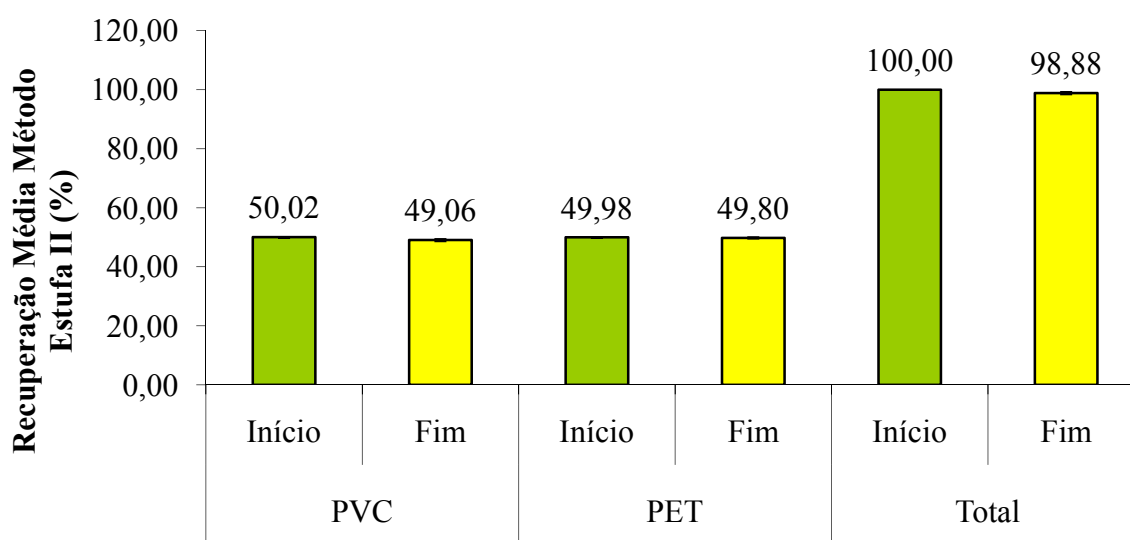


Figura 58 – Recuperação média de PVC e PET após o método de estufa II.

Os resultados obtidos após o Método de Estufa II, para misturas de PET+PVC, mostraram que este parece ser um método eficaz para a identificação e quantificação destes dois materiais, isto porque a 200°C o PVC carboniza e muda de cor, ficando preto ou castanho muito escuro, enquanto o PET permanece inalterado. A separação é feita manualmente e de forma visual, mas as características físicas de cada um dos plásticos são bastante diferentes, o que permite a sua fácil separação. As diferenças entre a quantidade inicial e a recuperada são de 0.96% para o PVC, 0.18% para o PET e

de 1.12% na recuperação final. Estas diferenças devem-se sobretudo a perda de material, principalmente PVC durante a separação manual dos plásticos recuperados.

De uma forma geral, podem ser feitos os seguintes comentários ao Método de Estufa:

- É eficaz na separação de misturas de PVC + PET, pois os dois materiais ficam com uma aparência física muito distinta.
- Não é totalmente eficaz na separação de misturas com PS, isto porque o PS ao fundir pode ficar aglomerado a outro material (principalmente ao PET), o que vai induzir a erros na quantificação dos vários materiais.
- O Método de Estufa é destrutivo para o PS e PVC pois estes materiais degradam.

6.3 Análise de Misturas Provenientes da Recolha Selectiva

Durante os ensaios laboratoriais realizados em misturas reais (misturas provenientes da recolha selectiva) foram analisadas três amostras de plásticos (Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3) de embalagens provenientes do eco-ponto amarelo, recolhidas sequencialmente durante o decorrer do projecto.

A *Tratolixo* efectuou regularmente no decurso do projecto, a recolha de amostras de plásticos de embalagens (PE, PP, PVC, PET e PS), enviando-as posteriormente para a empresa *Selenis Ambiente*, onde foram granuladas e lavadas. Durante o processo de lavagem era também realizada a separação do PP e do PE, resultando uma mistura de PET, PVC e PS, que era depois enviada para o *IST* para a realização dos ensaios laboratoriais de separação destes plásticos, baseados em processos mineralúrgicos.

A composição aproximada da mistura das amostras dos três plásticos analisados (PET, PVC e PS) foi definida no início do projecto, em Julho de 2006, pelo *IST* e pela *Tratolixo*, baseando-se em estudos de amostragem realizados previamente, de forma a

ter uma avaliação aproximada da composição dos plásticos no eco-ponto amarelo, naquela data. A composição estimada foi de aproximadamente 73% PET, 5% PVC e 22% PS. É de salientar que esta proporção de plásticos poderá eventualmente ter sido alterada desde essa altura até ao presente.

No *IST* foi realizado um extenso programa de ensaios laboratoriais, aplicando processos de separação mineralúrgicos à separação dos plásticos de embalagem. Estes ensaios tiveram em conta as propriedades físicas e superficiais dos plásticos, como a densidade e a molhabilidade, respectivamente. Foram testados processos de separação gravítica (elutriação, mesa oscilante e jigagem) e a flutuação por espumas, descritos resumidamente no ponto 4.2.2., fazendo variar um conjunto de parâmetros experimentais.

Os produtos das separações realizadas no *IST* foram então enviados para o *PIEP* para análise por dissolução selectiva, de forma a avaliar a composição das fracções separadas usando os diferentes métodos, e por conseguinte a eficiência dos processos. De acordo com os resultados experimentais obtidos para os vários métodos de dissolução selectiva, foi seleccionado o método de dissolução selectiva/evaporação rápida (DS/ER) para ser aplicado na análise destes produtos.

No decorrer do projecto foram analisadas no *PIEP* cerca de 152 amostras provenientes de separação por jigagem (amostras recolhidas como transbordo e afundado), 161 amostras de mesa oscilante (recolhidas ao longo de várias zonas da mesa), 82 amostras de elutriação (recolhidas como transbordo e afundado), 108 amostras de flutuação (recolhidas como transbordo e afundado) e 45 amostras provenientes de separações realizadas na instalação piloto da *Selenis*.

Alguns dos resultados de análises obtidos para as amostras separadas por cada uma das técnicas estudadas encontram-se no Anexo 3. Todos os resultados podem ser consultados nos relatórios entregues durante o projecto SEMEC.

A seguir é apresentado, como caso de estudo, um resultado de separação relativo a cada uma das técnicas utilizadas no *IST* e analisado por dissolução selectiva/evaporação

rápida (DS/ER) no *PIEP*. Os resultados aqui discutidos encontram-se listados no anexo 3, mas para simplicidade de leitura estão resumidos na Tabela 22.

Tabela 22 - Selecção de resultados de análise de plásticos separados pelos métodos de separação mecanizada, no *IST*, provenientes de recolha selectiva efectuada pela *Tratolixo*.

Método	Ensaio	Início (g)	Teor PS (%)	Recup. PS (%)	Teor PVC (%)	Recup. PVC (%)	Teor PET (%)	Recup. PET (%)	Teor Total (%)	
Jigagem	JP50	Transbordo	2,4020	16,91	93,22	17,02	71,54	65,54	41,68	99,47
		Afundado	5,9667	1,23	6,78	6,77	28,46	91,69	58,32	99,69
Mesa Oscilante	M1'	1	10,8073	0,04	0,48	0,02	0,76	99,61	16,98	99,67
		2	7,7919	0,04	0,48	0,02	0,76	99,62	16,98	99,68
		3	4,8957	0,62	7,44	0,07	2,66	98,92	16,86	99,61
		4	1,7278	0,08	0,96	0,06	2,28	99,42	16,94	99,56
		5	2,1187	5,36	64,35	0,09	3,42	94,17	16,05	99,62
		6	3,4134	2,19	26,29	2,37	90,11	94,99	16,19	99,55
Flutuação por espumas	Reagente X4	Flutuado	2,7742	14,45	98,23	79,34	98,31	5,95	5,72	99,74
		Afundado	22,0138	0,26	1,77	1,36	1,69	98,02	94,28	99,64
Elutriação	E16	Transbordo	0,8672	81,80	99,08	1,13	18,99	16,81	15,19	99,74
		Afundado	6,5829	0,76	0,92	4,82	81,01	93,82	84,81	99,40

Nos ensaios de jigagem, foram obtidos dois produtos, um nas camadas superiores, designado transbordo, constituído pelas partículas mais leves e finas (neste caso PS) e outro produto nas camadas inferiores, designado afundado, constituído pelas partículas mais densas e grosseiras (neste caso PET e PVC). O *IST* enviou para o *PIEP* estes dois produtos, transbordo e afundado, que foram analisados por dissolução selectiva/evaporação rápida para determinação de cada um dos plásticos presentes. Por exemplo, no ensaio de jigagem JP50, apresentado no Anexo 3, obteve-se um teor de PS no Transbordo de 16.91%, com uma recuperação de 93.22%. Os teores de PVC e de PET no transbordo também foram muito elevados, de 17.02% e 65.64%,

respectivamente, o que significa que, para além do PS, no transbordo também existe muito PVC e PET. No entanto, como a recuperação de PS é bastante elevada, significa que quase todo o PS é recuperado no transbordo, perdendo-se pouco para o afundado (apenas 6.78% de PS passa para o produto afundado). Os resultados obtidos com a jigagem não foram satisfatórios e não foram continuados.

No caso das separações realizadas com mesa oscilante, o número de produtos que se obtêm dependem da quantidade de divisões que se colocam na mesa, e que variam de acordo com o tipo de produtos se pretendem obter, sendo que as partículas menos densas são arrastadas pela água ao longo do tabuleiro. O *IST* dividiu a mesa que possuíam no seu laboratório em várias secções, normalmente entre 3 e 6, e os produtos obtidos em cada uma dessas divisões foram enviados para o *PIEP* para análise. O objectivo principal desta técnica seria separar o PET como um produto muito puro, sem PS nem PVC. Como se pode ver no Anexo 3, para o ensaio M1', na zona 1, o teor de PET é de 99.61%, e os teores de PVC e PS nesta zona são de, respectivamente, 0.02% e 0.04%, o que significa que o PET recuperado nesta zona é bastante puro, com poucas contaminações dos outros plásticos. Contudo, apenas é recuperado 17% do PET. Nas zonas seguintes, tanto o teor como a recuperação de PET são semelhantes, diminuindo ligeiramente, mas o produto recuperado é muito mais contaminado, como por exemplo na zona 6, em que é recuperado 90% do PVC, ou na zona 5, onde é recuperado maioritariamente o PS.

Na flutuação por espumas foi estudada principalmente a separação de PET e PVC, já que estes plásticos têm densidade aproximadamente igual, com o objectivo de se obter um produto de PET puro no afundado, e um produto mais contaminado, com a mistura dos 3 plásticos, no transbordo. No anexo 3, pode observar-se na tabela com os resultados de flutuação, que no ensaio com o Reagente X4 foi possível obter um produto no afundado com uma recuperação de 94.28% de PET com uma pureza de 98%.

Nos ensaios de elutriação são obtidos dois produtos, um no transbordo, rico em PS, e outro no afundado, composto por uma mistura de PET e PVC. Os resultados obtidos para o ensaio E16, que se podem ver no Anexo 3, mostram que é possível recuperar no transbordo um produto com um teor de 81.80% de PS com uma recuperação de 99%.

Como se observou nos resultados obtidos para cada um dos métodos individualmente, fica a observação que a separação de misturas de plásticos baseados em processos mineralúrgicos não é muito eficiente se apenas se utilizar um dos métodos. A separação só será verdadeiramente eficiente se houver um retratamento dos produtos da separação obtidos com cada uma das técnicas, ou se forem usados sequencialmente pelo menos dois dos métodos para a separação das misturas, em que o produto obtido com uma das técnicas seja usado na alimentação de outra, purificando desta forma a amostra em termos da sua composição num dos plásticos apenas.

7 CONCLUSÕES

As metodologias aplicadas no decorrer deste trabalho permitiram seleccionar um método baseado na dissolução selectiva para ser usado na análise de misturas de plásticos de embalagens provenientes da recolha selectiva. A utilização de um método de dissolução selectiva permitiu um teor de recuperação elevado dos plásticos, bem como a posterior reutilização dos solventes usados durante o processo.

A espectroscopia de infravermelhos revelou ser uma ferramenta muito útil, rápida e eficaz na identificação dos plásticos separados.

As análises por termogravimetria permitiram mostrar que é possível avaliar contaminações de PVC até 1% em peso.

De uma forma geral, podem tirar-se as seguintes conclusões relativas a cada um dos métodos de dissolução selectiva estudados:

O método de dissolução selectiva/evaporação lenta (DS/EL) apresentou-se como um método de análise relativamente rápido. No entanto, apresentou alguns pontos menos favoráveis como os custos que lhe estão associados e o facto de ser pouco ecológico pois os solventes usados, para além de não poderem ser recuperados e reutilizados, eram evaporados ao ar, permanecendo na atmosfera e poluindo o ambiente.

O método de dissolução selectiva/evaporação rápida (DS/ER) tem vantagens significativas. Os solventes usados podem ser recuperados e reutilizados para mais ensaios, o que, para além de tornar a fase de evaporação do solvente mais rápida, também torna o processo mais favorável ambientalmente (a libertação de gases do solvente para o ambiente é muito limitada) e consequentemente menos dispendioso, pois a maior parte do solvente usado é reutilizado, sendo mínimas as perdas para a atmosfera.

O método de dissolução selectiva/reprecipitação (DS/R) é muito vantajoso quando se pretendem recuperar os plásticos na forma mais pura possível, tendo em conta que

durante a adição do não-solvente, só o polímero é reprecipitado, sendo que a maioria dos aditivos presentes ficam dissolvidos. A grande desvantagem deste processo é o factor económico, pois implica utilizar cerca do dobro da quantidade de solventes necessária nas variantes anteriores. Para além disso, a recuperação dos dois solventes (mistura solvente/não-solvente) para reutilização é muito difícil, pois não é possível separar os dois solventes uma vez que eles formam uma mistura azeotrópica (mistura em que o ponto de ebulição não se altera, a temperatura constante, comportando-se como um composto químico ou um elemento).

O método de DS/ER foi o seleccionado para a análise dos produtos separados no *IST* pois reuniu as características mais vantajosas, apresentando-se como o método mais rápido, barato e benéfico para o ambiente, permitindo recuperação e reutilização dos solventes usados.

8 DIFICULDADES NA REALIZAÇÃO DO TRABALHO

Um facto que dificultou as análises dos produtos enviados pelo IST esteve relacionado com o consumo de tempo de cada ensaio laboratorial por dissolução selectiva, pois como eram muito demorados, as análises no PIEP não conseguiam acompanhar a produção de amostras separadas no IST.

O tratamento e recuperação de solventes não se efectuou desde o início do projecto devido à falta de material (evaporador rotativo e balões redondos) e também não foi possível durante os ensaios de DS/R, uma vez que a mistura solvente/não-solvente formava uma mistura azeotrópica, impossível de separar nos laboratórios do PIEP.

As amostras iniciais enviadas pelo IST continham bastantes contaminações, que estavam relacionadas com a fraca qualidade da lavagem dos resíduos, o que dificultava a análise criteriosa por dissolução selectiva. Para que a lavagem se tornasse eficiente, passou a ser realizada na Selenis, o que melhorou consideravelmente a qualidade das amostras.

9 PROPOSTAS PARA TRABALHO FUTURO

Tendo em conta os resultados obtidos neste estudo, seria interessante aplicar esta metodologia de dissolução selectiva na separação de outro tipo de misturas de resíduos plásticos, como por exemplo plásticos provenientes de resíduos da indústria automóvel ou de equipamentos eléctricos e electrónicos.

Como sugestões para um trabalho futuro será interessante identificar as vantagens de:

- Recuperar as amostras dos plásticos separados (PS, PVC e PET) através dos métodos de dissolução selectiva e preparar misturas, binárias ou ternárias, em várias percentagens mássicas, e processá-las por extrusão;
- Estudar a possibilidade da incorporação de compatibilizadores nas várias misturas, de forma a melhorar a mistura e aumentar a compatibilidade entre os plásticos;
- Testar mecanicamente estas misturas, de forma a perceber se a recuperação e valorização destes materiais é ou não vantajosa.

BIBLIOGRAFIA

- [1] C.A. Bernardo, Apontamentos da disciplina de Materiais e Ambiente, Mestrado em Processamento e Caracterização de Materiais, 2007/2008
- [2] M. T. Carvalho, M. C. Paiva, P. Simões, M. C. Santos, “Separação de Plásticos de Embalagem – projecta SEMEC”, *Indústria e Ambiente*, nº47, pp 16-19 (2007)
- [3] F. J. Forlin, J. A. F. Faria, “Considerações Sobre a Reciclagem de Embalagens Plásticas”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, nº1, p. 1-10, 2002
- [4] M. T. Carvalho, L. Rosa, P. Simões, A. Costa, “Semec Pilot Project: Mechanized Recovery of Granulated Plastics from Packaging”, *Proceedings of the IFAC Workshop MMM 2007*, Quebec, Canada, 21-23 August (2007)
- [5] E. S. Stevens, “Green Plastics – Na Introduction to the New Science of Biodegradable Plastics”, Princeton University Press, 2002
- [6] “Plastics Materials and Processes – A Concise Encyclopedia”, Charles A. Harper, Edward M. Petrie, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, 2003
- [7] R. J. Ehrig, “Plastics Recycling: Products and Processes”, Hanser Publishers, Munich, 1992
- [8] http://irc.nrc-cnrc.gc.ca/pubs/ctus/30_e.html
- [9] APME (Association of plastics Manufacturers in Europe), “The Compelling Facts About Plastics 2006 – Analysis of plastics production, demand and recovery for 2006 in Europe” – Published in January 2008, em (<http://www.plasticseurope.org/>)
- [10] <http://www.epa.gov/garbage/recycle.htm>
- [11] A. G. Castro, A. S. Pouzada, “Embalagens Para a Indústria Alimentar”, XVI. A Embalagem e o Ambiente, por Fátima Poças e Cristina Freitas, Colecção Ciência e Técnica, Instituto Piaget, 2003
- [12] J. Leidner, *Plastics Waste, Recovery of Economic Value*, (1981), Marcel Dekker, New York
- [13] Standard Guide – The Development of Standards Relating to the Proper Use of Recycled Plastics. Designation D 5033-90. American Society for Testing and Materials, Philadelphia (ASTM D 5033-90 (2000))
- [14] <http://www.plastivida.org.br/reciclagem/reciclando.htm>

- [15] L. Coltro, B. F. Gasparino, G. C. Queiroz, “Reciclagem de Materiais Plásticos: A Importância da Identificação Correcta”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 18, nº 2, p. 119-125, 2008
- [16] “International Plastics Handbook – The Resource for Plastics Engineers”, Tim Osswald, Erwin Baur, Sigrid Brinkmann, Karl Oberbach, Ernst Schmachtenberg, Chapter 6: Materials, Hanser Publishers, 2006
- [17] “Concise Encyclopedia of Plastics”, Donald V. Rosato, M. G. Rosato, Dominick V. Rosato, Kluwer Academic Publishers, 2000
- [18] <http://www.recoup.org/business/default.asp>
- [19] “Starting a Waste Plastics Recycling Business”, report prepared for Aberdeen Forward and Aberdeen Council by R. T. Pringle and M. B. Barker, March 2004, online in <http://www.sac.ac.uk/mainrep/pdfs/wasteplasticsrecycling.pdf>
- [20] A. Magrinho, F. Didelet, V. Senião, “Municipal Solid Wastes disposal in Portugal”, Country report, Waste Management, 26, 2006, 1477-1489
- [21] Ministério do Ambiente, (1997), Decreto-Lei nº 239/97. Diário da República – I Série – A, nº 208, de 9 de Setembro de 1997, pp. 4775-4780
- [22] <http://www.pontoverde.pt>
- [23] E. A. Bruno, “Automated Sorting of plastics for recycling”, em www.p2pays.org/ref/09/08620.pdf
- [24] T. Huth-Fehre, R. Feldhoff, T. Kantimm, L. Quick, “NIR - Remote sensing and artificial neural networks for rapid identification of post consumer plastics”, *Journal of Molecular Structure*, 348 (1995) 143 - 146
- [25] J. Hendrix, K. A. Massey, E. Whitham, B. Bras, “Technologies for the Identification, Separation and Recycling of Automotive Plastics”, submitted to international Journal of Environmentally Conscious Design and Manufacturing, in March 1996, in <http://www.srl.gatech.edu/education/ME4171/JH-ECDM.pdf>
- [26] D. Teichmann, P. Iovenitti, I. Sbarski, “Development of High Performance sorting process for recycling of plastics”, em www.swin.edu.au/iris/pdf/profiles/DerekTeichmann.pdf
- [27] <http://www.forwiss.uni-passau.de/en/projectsingle/5/main.html>
- [28] Method for sorting plastic articles, United States Patent 5,141,110 (1992)
- [29] G. Doddiba, T. Fujita, “Progress in separating plastic materials for recycling”, *Physical Separation in Science and Engineering*, 13, 3-4 (2004) 165-182

- [30] G. Ferrara, T. P. Meloy, “Low dense media process: a new process for low density solid separation”, *Powder Technology*, 103, 2 (1999) 151-155
- [31] E. Agante, M. T. Carvalho, F. Durão, “Separação de plásticos provenientes dos eco-pontos por separação gravítica e flutuação por espumas”, *Proceedings da 8ª Conferência Nacional de Ambiente*, Lisboa – Portugal, 27-29/10/2004.
- [32] A. Falconer, “Gravity separation: Old technique/new methods”, *Physical Separation in Science and Engineering*, 12, 1 (2003) 31-48
- [33] M. T. Carvalho, M. C. Paiva, P. Simões, M. C. Santos, “Separação de plásticos de embalagem – projecto SEMEC”, revista
- [34] M. T. Carvalho, F. Durão & A. Felício (2004): “Separation of plastic from Municipal Solid Wastes”, In: M. G. Carvalho & Naim Afgam, *New and Renewable Technologies for Sustainable Development*, Swets & Zeitlinger Publishers, Netherlands.
- [35] N. Fraunholz, “Separation of waste plastics by froth flotation - a review, part I”, *Minerals Engineering*, 17, 2 (2004) 261-268
- [36] E. Agante, M. T. Carvalho, F. Durão, A. Pinto, T. Mariano, “Kinetic study of froth flotation for PET-PVC separation”, *Proceedings da International Conference on New and Renewable Energy Technologies for Sustainable Development*, Évora – Portugal, 28/06-1/07/2004
- [37] T. Bártolo, M. T. Carvalho, F. Durão, E. Agante, “Froth flotation applied to the separation of PET from PS”, *Proceedings da Xth International Mineral Processing Symposium (IMPS)*, Izmir – Turquia, 5-7/10/2004
- [38] E. Agante, M. T. Carvalho, F. Durão, T. Bártolo, “Separation of PET, PVC and PS using gravity concentration and froth flotation”, *Proceedings do Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology (REWAS'04)*, Madrid – Espanha, 26-29/09/2004.
- [39] G. A. Marques, J. A. S. Tenório, “Use of froth flotation to separate PVC/PET mixtures”, *Waste Management*, 20 (2000) 265-269
- [40] T. Carvalho, C. Ferreira, A. Portela, J. T. Santos, “Application of fluidization to separate packaging waste plastics”, in press
- [41] E. Agante (2006): “Separação mecânica de embalagens de plásticos granulados provenientes dos Eco-Pontos”, Universidade Técnica de Lisboa – Instituto Superior Técnico. Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em Georrecursos. Orientada

por Doutora Maria Teresa Carvalho e co-orientada por Doutor Fernando de Oliveira Durão.

[42] G. L. Hear, J. R. Ballard, “The use of electrostatic techniques for the identification and sorting of waste packaging materials”, *Resources, Conservation and Recycling*, 44 (2005) 91-98

[43] G. Dodbiba, A. Shibayama, T. Miyazaki, T. Fujita, “Separation performance of PVC and PP plastic mixture using air table”, *Physical Separation in Science and Engineering*, 12, 2 (2003) 71-86

[44] “Polymeric Materials Encyclopedia”, Recycling Plastics, Editor-in-chief: Joseph C. Salamone, Volume 10: Q-S, Published in 1996, C. D. Papaspyrides, J. G. Poulakis, Recycling, Plastics

[45] <http://www.pslc.ws/mactest/ps1.htm>

[46] <http://pcserver.iqm.unicamp.br/~wloh/exp/exp7/solubilidade.pdf>

[47] E. F. Lucas, B. G. Soares, E. E. C. Monteiro, “Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica”, Capítulo 2 – Introdução ao Comportamento de Soluções de Polímeros

[48] A. Arostegui, M. Sarrionandia, J. Aurrekoetxea, I. Urrutibeascoa, “Effect of dissolution-based recycling on the degradation and the mechanical properties of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer”, *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006) 2768-2774

[49] G. Pappa, C. Boukouvalas, C. Giannaris, N. Ntaras, V. Zografos, K. Magoulas, A. Lygeros, D. Tassios, “The selective dissolution/precipitation technique for polymer recycling: a pilot unit application”, *Resources, Conservation and Recycling*, 34 (2001) 33-44

[50] C. D. Papaspyrides, S. Gouli, J. G. Poulakis, “Recovery of Poly(methyl Methacrylate) by the Dissolution/Reprecipitation Process : A Model Study” , *Advances in Polymer Technology*, 12, 3, (1994), 213-218

[51] J. G. Poulakis, C. D. Papaspyrides, “The Dissolution/Reprecipitation Technique Applied on High-Density Polyethylene: I. Model Recycling Experiments”, *Advances in Polymer Technology*, 14, 3, (1995) 237-242

[52] J. G. Poulakis, C. D. Papaspyrides, “Recycling of polypropylene by the dissolution/precipitation technique: I, A model study”, *Resources, Conservation and Recycling*, 20 (1997) 31-41

- [53] J. G. Poulakis, P. C. Varelidis, C. D. Papaspyrides, “Recycling of Polypropylene Based-Composites”, *Advances in Polymer Technology*, 16, 4 (1997) 313-322
- [54] J. G. Poulakis, C. D. Papaspyrides, “Dissolution/Reprecipitation: A Model Process for PET Bottle Recycling”, *Journal of Applied Polymer Science*, 81 (2001) 91-95
- [55] C. N. Kartalis, J. G. Poulakis, C. J. Tsenoglou, C. D. Papaspyrides, “Pure component recovery from Polyamide 6/6 Mixtures by Selective Dissolution and Reprecipitation”, *Journal of Applied Polymer Science*, 86, (2002), 1924-1930
- [56] A. S. Goje, “Recycling of Waste Poly(Ethylene Terephthalate) With Naphthalene and Neutral Water”, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 44 (2005) 1631-1643
- [57] Nauman, E. B., Lynch, J. C., United States Patent 5,782,282, (1994)
- [58] Procedimento experimental que acompanha o kit de determinação de densidades OHAUS PN 80850045
- [59] J. Coates, “Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach”, Encyclopedia of Analytical Chemistry, R. A. Meyers, pp. 10815-10837, John Wiley & Sons Ltd, Chinchester, 2000
- [60] G. Lawson, “Chemical Analysis of Polymers”, Volume 4, nº 9, 1991, Rapra Review Report, Repot 47, pág. 8-9
- [61] J. B. Lambert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner, R.G. Cooks, “Organic Structural Spectroscopy”, Cap. 7-9, Prentice-Hall, New Jersey, 1998
- [62] John Scheirs, “Compositional and Failure Analysis of Polymers – A Practical Approach”, John Wiley & Sons Ltd, Chinchester, 2000
- [63] “Handbook of Plastics Testing and Failure Analysis”, Chapter 7 – Material Characterization Tests, Vishu Shah, Third Edition, Wiley – Interscience, 2007
- [64] “Polymer Testing”, Chapter 6 – Testing of Physical Properties, Wolfgang Grellmann, Sabine Seidler, Hanser, 2007
- [65] D. M. Price, D. J. Hourston, F. Dumont, “Thermogravimetry of Polymers”, Encyclopedia of Analytical Chemistry, R. A. Meyers, pp. 8094-8105, John Wiley & Sons Ltd, Chinchester, 2000
- [66] “Revista de Plásticos Modernos, Nº 448 (Outubro 93)”,
- [67] Dietrich Braun, “Simple Methods for Identification of Plastics”, terceira, edição revista, Hanser Publisher, 1996

- [68] ASTM D 5991-96 (2002) - Separation and Identification of Poly(Vinyl Chloride) (PVC) Contamination in Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Flake
- [69] “Plastics Recycling – Products and Processes”, R. J. Ehrig, Hanser, 1992
- [70] <http://www.pslc.ws/mactest/index.htm>
- [71] K. Matsusaka, A. Tanaka, I. Murakami, “Thermal degradation of poly(vinyl chloride) in oxidative and non-oxidative atmospheres”, *Polymer*, 25 (9), pp. 1337-1341 (1984)

ANEXOS

Anexo 1 – Fichas de Segurança dos Solventes Utilizados

Anexo 2 – Resultados Experimentais dos Ensaios de Dissolução Selectiva em Misturas Modelo

Anexo 2.1 - Dissolução Selectiva/Evaporação Lenta (DS/EL)

Anexo 2.2 - Dissolução Selectiva/Evaporação Rápida (DS/ER)

Anexo 2.3 - Dissolução Selectiva/Reprecipitação (DS/R)

Anexo 3 - Resultados Experimentais obtidos por DS/ER para os alguns dos produtos separados pelo IST e enviados para o PIEP

ANEXO 1

Fichas de Segurança dos Solventes Utilizados



FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA

Data de emissão: 27/03/06

1. Identificação da substância/preparação e da empresa/projecto

Identificação da substância/preparação

No. de catálogo: P28552

Nº. ID: 1033400

Nome do produto: Tetrahydrofuran, Rectapur

Aplicação: Reagentes químicos

Empresa/identificação da empresa

Empresa: VWR International * Mat Laboratório Lda* R. Alfredo da Silva 3-C
1300-040 Lisboa Portugal
Tel: +351 213613605 Fax: +351 21 3613666
E-mail: product.support@uk.vwr.com

No. Telefone de Emergência: +351 808 250 143

2. Identificação dos perigos

Facilmente inflamável. Pode de formar peróxidos explosivos. Irritante para os olhos e vias respiratórias.

3. Composição/informação sobre os componentes

Caracterização química

Solvente orgânico

Nome do produto: Tetraidrofurano

Número CAS: 109-99-9

CE-Nº: 203-726-8

No. Index-CE: 603-025-00-0

Fórmula molecular: $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$ = 72.11 g/mol

4. Primeiros socorros

- Contacto ocular: Irrigar cuidadosamente durante pelo menos 10 minutos. Se o desconforto persistir, PROCURAR CUIDADOS MÉDICOS.
- Inalação: Afastar o sinistrado da fonte de exposição, mantê-lo aquecido e em repouso. Em casos graves, procurar cuidados médicos.
- Contacto dérmico: Lavar bem a pele com água. Despir a roupa contaminada e lavá-la antes de voltar a utilizar. A menos que o contacto tenha sido superficial, PROCURAR CUIDADOS MÉDICOS.
- Ingestão: Lavar bem a boca com água e fazer a vítima beber bastante água. PROCURAR CUIDADOS MÉDICOS.

5. Medidas de combate a incêndios

Riscos especiais:

Altamente inflamável. Mistura explosiva de vapor/ar.

Agente extintor adequado:

Aspersor de água, espuma, pó químico seco ou dióxido de carbono

6. Medidas a tomar em caso de fugas acidentais

Desligar todas as fontes de ignição. Informar as pessoas para se manterem a uma distância segura. Utilizar vestuário de protecção adequado.

Absorver com um absorvente inerte (e.g., grânulos de absorção BDH Spillage), transferir para um contentor adequado e combinar a sua remoção com uma empresa de eliminação de resíduos. Lavar bem o local do derrama com água e detergente

No caso de grandes derrames, os líquidos devem ser contidos com areia ou terra e, tanto os líquidos como os sólidos, devem ser transferidos para contentores próprios para detritos valorizáveis. Quaisquer resíduos deverão ser tratados como pequenos derrames

7. Manuseamento e armazenagem

Manuseamento:

Deve ter o cuidado de remover quaisquer peróxidos presentes antes de destilar para reduzir o volume.

Adoptar medidas de precaução contra a descarga electrostática. Todo o equipamento eléctrico deve ser ignífugo.

Evitar o contacto com a pele e os olhos. Lavar as mãos e o rosto após trabalhar com o produto. O vestuário contaminado deve ser retirado e lavado antes de o voltar a utilizar.

Armazenamento:

Armazenar à temperatura ambiente (15 a 25°C recomendável). Manter bem fechado e protegido da luz solar directa e da humidade. Armazenar recipientes pequenos, que não estão a ser utilizados, em câmaras adequadas para o armazenamento de líquidos inflamáveis. Bidões de acondicionamento maiores (200l) devem ser guardados em armazéns construídos para o efeito.

8. Controlo da exposição/protecção individual

Limites de Exposição no RU:

WEL - Tetrahydrofuran:

Long-term: 150 mg/m³ (50 ppm) Short term: 500 mg/m³ (100 ppm) (OELV, Sk)

Equipamento de protecção individual:

Conforme adequado para a situação e a quantidade manuseada. São preferidos métodos de engenharia para controlar ou evitar a exposição. Os métodos podem incluir uma caixa de protecção ou ventilação mecânica.

- Ventilação: Hotte de laboratório, ignífuga

- Respirador: Aparelho respiratório autónomo quando são produzidos vapores.

- Luvas: Alcool polivinílico (Troque de luvas regularmente.) ou PD/EVAL (Silver Shield)

- Protecção ocular: Protecções oculares ou faciais

- Outras Precauções: Avental plástico, mangas, botas - ao manusear grandes quantidades

9. Propriedades físico-químicas

Indicações gerais:

Forma:	líquido
Cor:	incolor
Odor:	pungente tipo éter

Informações relativas à saúde, segurança e ambiente:

Temperatura de fusão	-108°C
Temperatura de ebulição	67°C
Densidade(g/ml)	0.89
Pressão de vapor	17.5 kPa (20°C)
Densidade de vapor relativo:	2.5
Solubilidade em água	Miscível em todas as proporções
Ponto de inflamação	-17°C
Limites de explosão: inferior:	1.5%
superior:	12%
Temperatura de auto-inflamação	230°C
Viscosidade:	0.46 - 0.47 mPa.s (20°C)
Log P(o/w)	0.46
Dados adicionais:	Índice de refração: 1.4072 (589nm, 20°C)

10. Estabilidade e reactividade

fotossensível, sensível ao ar.

Materiais de trabalho inadequados: plásticos variados.

Condições a evitar: Aquecimento intenso.

Substâncias a evitar

hidróxidos alcalinos, hidretos, halogéneos, ar/oxigénio, agentes oxidantes.

A possibilidade de reacção com outras substâncias não pode ser excluída.

Produtos de decomposição perigosos: peróxidos.

Estabilizador: 2,6-Di-tert.-butil-4-metilfenol (BHT)

11. Informação toxicológica

- Após a inalação de vapores: Absorção rápida. Irritação ligeira de: tracto respiratório, cefaleia. Em doses elevadas: narcose.

- Após contacto ocular: Irritação

- Após contacto dérmico: Absorção rápida., efeito irritante moderado. Efeito desengordurante na pele, possivelmente seguido de inflamação secundária.

- Após a absorção de grandes quantidades: Efeitos possíveis: Danos para: rins, fígado.

Outros dados

LD50 (oral, rato): 1650 mg/kg

LC50 (inalação, rato): 62 mg/l

NOEL 300 mg/m3 (100 ppm)

12. Informação ecológica

Não é possível excluir um efeito nocivo para os organismos aquáticos no caso de manuseamento ou eliminação inadequados.

Dados ecológicos adicionais:

Potencial de bio-acumulação: baixo (Log Pow <2).

Toxicidade para os peixes: LC50 (P.promelas): 1160 mg.l/96hr
Toxicidade para Daphnia: CE50 (Daphnia magna): 382 mg/l/24hr
Toxicidade para algas: IC50 (Sc.quadricauda): 3700 mg/l/8d

Comentários:

Não permitir que esorra para as reservas de água potável, para o sistema de esgotos ou para o solo!

13. Questões relativas à eliminação

Os resíduos químicos são geralmente classificados como detritos especiais e como tal estão abrangidos por legislação local. Contacte as autoridades locais de tratamento de resíduos para obter mais informações ou entregue a uma empresa de eliminação de resíduos químicos. Esvazie completamente os recipientes lavando-os, antes de os enviar para a reciclagem.

Quando a recuperação e a reciclagem não são possíveis, a incineração a temperaturas elevadas é o método recomendado de eliminação.

14. Informação de transporte

UN-Nº: 2056

Classe: 3

Grupo de embalagem: II

Nome técnico correcto: TETRAHYDROFURAN

15. Informação legal

Rotulagem em conformidade com as directivas CE

Símbolo: F Xi Facilmente inflamável Irritante.

Frases-R: R11-19-50/51

Facilmente inflamável. Pode de formar peróxidos explosivos. Irritante para os olhos e vias respiratórias.

Frases-S: S16-29-33

Manter afastado de qualquer chama ou fonte de faísca -Não fumar. Não deixar os resíduos no esgoto Evitar acumulação de cargas electrostáticas.

CE-Nº: 203-726-8

Legislação interna

No RUI, a utilização deste material deve ser apreciada no âmbito das regulamentações de Substâncias Perigosas e Atmosfera Explosivas (DSEAR).

No RU, a utilização deste material deve ser apreciada no âmbito das regulamentações para o Controlo de Substâncias Perigosas para a Saúde (COSHH).

16. Outras informações

Revisão: 14/03/01

Motivo da alteração: Alterações na Secção: 7, 11

Referências: Recommendation of the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits - Tetrahydrofuran

Data de emissão:

27/03/06



FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA

Data de emissão: 04/11/04

1. Identificação da substância/preparação e da empresa/projecto

Identificação da substância/preparação

No. de catálogo: P28701

Nº. ID: 1028400

Nome do produto: **Toluene**

Aplicação: Reagente químicos. Solvente orgânico

Empresa/identificação da empresa

Empresa: VWR International * Mat.Laboratório Lda* R. Alfredo da Silva 3-C
1500-040 Lisboa Portugal
Tel: +351 213613605 Fax: +351 21 3613666
E mail: product.support@uk.vwr.com

No.Telefone de Emergência: +351 808 250 143

2. Identificação dos perigos

Facilmente inflamável. Irritante para a pele. Nocivo: risco de efeitos graves para a saúde em caso de exposição prolongada por inalação. Possíveis riscos durante a gravidez com efeitos adversos na descendência. Nocivo: pode causar danos nos pulmões se ingerido. Pode provocar sonolência e vertigens, por inalação dos vapores.

3. Composição/informação sobre os componentes

Caracterização química

Solvente de hidrocarboneto

Nome do produto: Tolueno

Número CAS: 108-88-3

CE-Nº.: 203-625-9

No.-Index-CE: 601-021-00-3

Fórmula molecular: $C_6H_5CH_3$ = 92.14 g/mol

4. Primeiros socorros

- Contacto ocular: Irrigar cuidadosamente durante pelo menos 10 minutos. Se o desconforto persistir, procurar cuidados médicos.
- Inalação: Afastar o sinistrado da fonte de exposição, mantê-lo aquecido e em repouso. Em casos graves, procurar cuidados médicos.
- Contacto dérmico: Lavar bem a pele com água e sabão. Despir a roupa contaminada e lavá-la antes de voltar a utilizar. Em casos graves, PROCURAR CUIDADOS MÉDICOS.
- Ingestão: Lavar bem a boca com água e fazer a vítima beber bastante água. PROCURAR CUIDADOS MÉDICOS.

5. Medidas de combate a incêndios

Riscos especiais:

Altamente inflamável. Mistura explosiva de vapor/ar.

Agente extintor adequado:

Espuma, pó químico seco, dióxido de carbono ou líquidos de vaporização

6. Medidas a tomar em caso de fugas acidentais

Desligar todas as fontes de ignição. Informar as pessoas para se manterem a uma distância segura. Utilizar vestuário de protecção adequado. Garantir o fornecimento de ar fresco em divisões fechadas. Absorver com um absorvente inerte (e.g., grânulos de absorção BDH Spillage), transferir para um contentor adequado e combinar a sua remoção com uma empresa de eliminação de resíduos. Lavar bem o local do derrame com água e detergente.

No caso de grandes derrames, os líquidos devem ser contidos com areia ou terra e, tanto os líquidos como os sólidos, devem ser transferidos para contentores próprios para detritos valorizáveis. Quaisquer resíduos deverão ser tratados como pequenos derrames.

7. Manuseamento e armazenagem

Manuseamento:

Adoptar medidas de precaução contra a descarga electrostática. Todo o equipamento eléctrico deve ser ignífugo. Não respirar os vapores. Retirar imediatamente a roupa contaminada. Não deitar os resíduos no esgoto.

Materiais de trabalho inadequados: plásticos variados, borracha.

Armazenamento:

Armazenar à temperatura ambiente (15 a 25°C recomendável). Manter bem fechado e protegido da luz solar directa e da humidade. Armazenar recipientes pequenos, que não estão a ser utilizados, em câmaras adequadas para o armazenamento de líquidos inflamáveis. Bidões de acondicionamento maiores (200l) devem ser guardados em armazéns construídos para o efeito.

8. Controlo da exposição/protecção individual

Limites de Exposição no RU:

WEL - Toluene:

Long-term: 192 mg/m³ (50 ppm) Short term: 334 mg/m³ (100 ppm) (Sk, IOELV)

Equipamento de protecção individual:

Conforme adequado para a situação e a quantidade manuseada. São preferidos métodos de engenharia para controlar ou evitar a exposição. Os métodos podem incluir uma caixa de protecção ou ventilação mecânica.

- Respirador: Aparelho respiratório autónomo quando são produzidos vapores.
- Ventilação: Hotte de laboratório, ignífuga
- Luvas: Viton™, PE/EVAL (Silver Shield). Luvas permeáveis ou com qualquer sinal de desgaste devem ser eliminadas e substituídas imediatamente.
- Protecção ocular: Protecções oculares ou faciais
- Outras Precauções: Avental plástico, mangas, botas - ao manusear grandes quantidades

9. Propriedades físico-químicas*Indicações gerais:*

Forma:	líquido
Cor:	incolor
Odor:	característico

Informações relativas à saúde, segurança e ambiente:

Temperatura de fusão	-95°C
Temperatura de ebulição	111°C
Densidade(g/ml)	0.86
Pressão de vapor	36.7mmHg, 30°C
Densidade de vapor relativo:	3.14
Solubilidade em água	Praticamente insolúvel (0.52g/l, 20°C)
Ponto de inflamação	4°C
Limites de explosão:	inferior: 1.4%
	superior: 7%
Temperatura de auto-inflamação	535°C
Viscosidade:	0.6 mPa.s (20°C)
Log P(o/w)	2.69
Dados adicionais:	Índice de refração: 1.4060 (580 nm, 20°C)

10. Estabilidade e reactividade

Estável

Substâncias a evitar: halogéneo-compostos de halogéneo, ácido nítrico, óxidos de nitrogénio, compostos nitro orgânicos, agentes oxidantes, enxofre/calor, trifluorato de boro.

A possibilidade de reacção com outras substâncias não pode ser excluída.

11. Informação toxicológica

- Após inalação: Sintomas de irritação no tracto respiratório.
 - Após ingestão: vômitos, absorção. Risco de aspiração durante o vômito.
 - Após contacto dérmico: Efeito de engordurama na pele, possivelmente seguido de inflamação secundária. Perigo de absorção cutânea. Após exposição prolongada à substância química: dermatite.
 - Após contacto com os olhos: sintomas de irritação local
 - Efeito sistémico: Após a absorção de grandes quantidades: Distúrbios do SNC, embriaguês, espasmos, desfalecimento, paragem respiratória, insuficiência cardiovascular.
- A informação de que dispomos sugere que o risco de um efeito embriotóxico deve ser considerado provável. As grávidas não devem ser expostas ao produto.

Outros dados:

LD50 636 mg/kg oral, rato.

LC50 49 mg/l/4hr inalação, rato.

Evidência de efeitos teratogénicos.

12. Informação ecológica

Não é possível excluir efeitos ecológicos adversos no caso de manuseamento ou eliminação inadequados.

Dados ecológicos adicionais:

Toxicidade para os peixes: LC50: 13mg/196hr (*C. auratus*)

Toxicidade para *Daphnia*: EC50: 11.5mg/148hr

Comentários:

Não permitir que esorra para as reservas de água potável, para o sistema de esgotos ou para o solo!

13. Questões relativas à eliminação

Os resíduos químicos são geralmente classificados como detritos especiais e como tal estão abrangidos por legislação local. Contacte as autoridades locais de tratamento de resíduos para obter mais informações ou entregue a uma empresa de eliminação de resíduos químicos. Esvazie completamente os recipientes levando-os, antes de os enviar para a reciclagem.

Quando a recuperação e a reciclagem não são possíveis, a incineração a temperaturas elevadas é o método recomendado de eliminação.

14. Informação de transporte

UN-Nº: 1294

Classe: 3

Grupo de embalagem: II

Nome técnico correcto: TOLUENE

15. Informação legal

Rotulagem em conformidade com as directivas CE

Símbolo: F Xn Facilmente inflamável Nocivo.

Frases-R: R11-38-48/20-63-65-67

Facilmente inflamável. Irritante para a pele. Nocivo: risco de efeitos graves para a saúde em caso de exposição prolongada por inalação. Possíveis riscos durante a gravidez com efeitos adversos na descendência. Nocivo: pode causar danos nos pulmões se ingerido. Pode provocar sonolência e vertigens, por inalação dos vapores.

Frases-S: S36/37-62-46

Usar vestuário de protecção e luvas adequadas. Em caso de ingestão, não provocar o vômito. Consultar imediatamente um médico e mostrar-lhe a embalagem ou o rótulo. Em caso de ingestão consultar imediatamente um médico e mostrar-lhe a embalagem ou o rótulo.

CE-Nº: 203-625-9

Tóxico para a Reprodução, Categoria 3

Legislação interna

No RU, a utilização deste material deve ser apreciada no âmbito das regulamentações de Substâncias Perigosas e Atmosferas Explosivas (DSEAR).

No RU, a utilização deste material deve ser apreciada no âmbito das regulamentações para o Controlo de Substâncias Perigosas para a Saúde (COSHH).

16. Outras informações

Revisão.

Substitui a edição de 29/12/00

Alterações na Secção: 3,11,12,15

ANEXO 2

Resultados Experimentais dos Ensaios de Dissolução Selectiva em Misturas Modelo

Anexo 2.1 - Dissolução Selectiva/Evaporação Lenta (DS/EL)

Tabela 1 – Resultados experimentais do processo de DS/EL para misturas modelo de plásticos de embalagens virgens com 5% PS + 10% PVC + 85% PET.

Amostra	Quantidade Inicial (g)	PS (%)		PVC (%)		PET (%)		Total Final (%)
		Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim	
DS/EL_MM1	10,0070	5,01	5,40	10,04	9,70	84,94	83,88	98,98
DS/EL_MM2	10,0182	5,09	5,53	10,03	9,44	84,88	83,38	98,35
DS/EL_MM3	10,0077	5,02	5,37	9,99	9,61	84,98	84,00	98,98
DS/EL_MM4	10,0156	5,10	5,49	10,02	9,56	84,88	82,94	97,99
DS/EL_MM5	10,0102	5,00	5,32	10,02	9,68	84,99	84,19	99,19
DS/EL_MM6	10,0108	5,01	5,22	10,06	9,77	84,93	84,03	99,02
<i>DS/EL_Média</i>	<i>10,0116</i>	<i>5,04</i>	<i>5,39</i>	<i>10,03</i>	<i>9,63</i>	<i>84,93</i>	<i>83,74</i>	<i>98,75</i>
<i>Desvio padrão</i>	<i>0,0044</i>	<i>0,04</i>	<i>0,11</i>	<i>0,02</i>	<i>0,12</i>	<i>0,05</i>	<i>0,48</i>	<i>0,47</i>

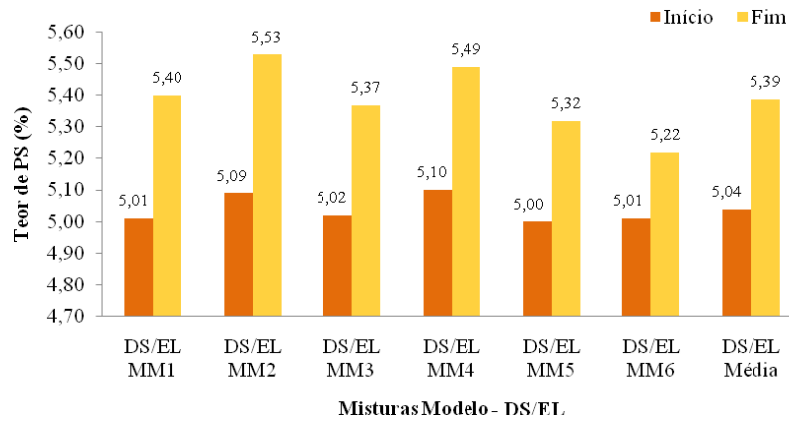


Figura 1 – Teor de PS presente nas misturas modelo de embalagens virgens, antes e após DS/EL.

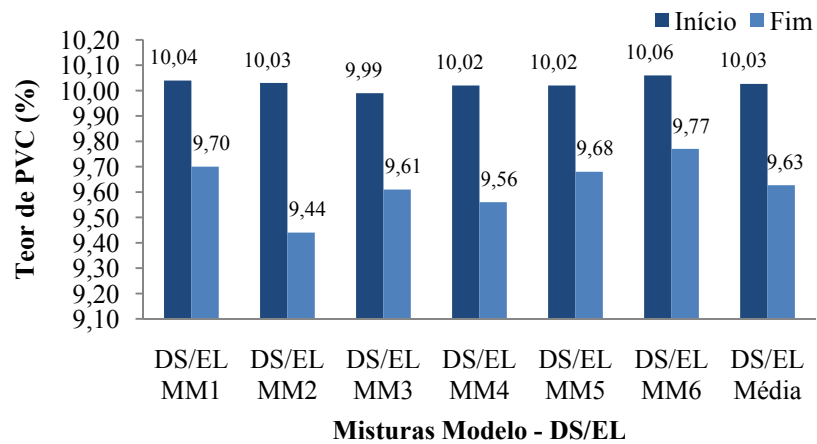


Figura 2 – Teor de PVC presente nas misturas modelo de embalagens virgens, antes e após DS/EL.

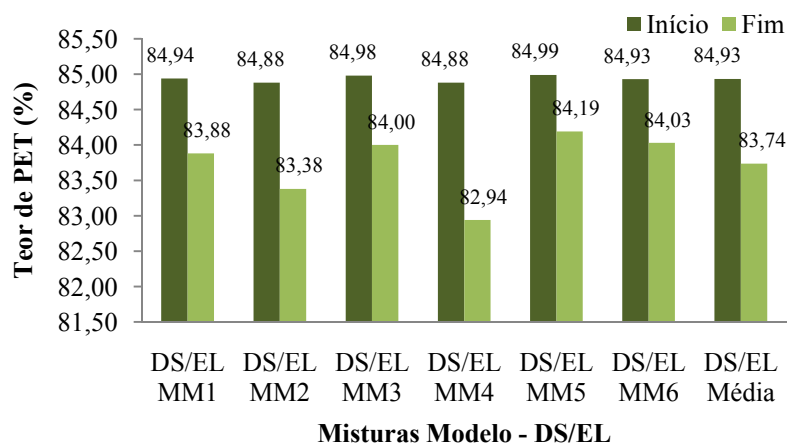


Figura 3 – Teor de PET presente nas misturas modelo de embalagens virgens, antes e após DS/EL.

Anexo 2.2 - Dissolução Selectiva/Evaporação Rápida (DS/ER)

Tabela 2 – Resultados experimentais do processo de DS/ER para misturas modelo de plásticos de embalagens virgens com 5% PS + 10% PVC + 85% PET.

Amostra	Quantidade Inicial (g)	PS (%)		PVC (%)		PET (%)		Total Final (%)
		Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim	
DS/ER_MM1	9,9960	5,01	5,38	10,03	9,88	84,96	84,62	5,01
DS/ER_MM2	9,9932	5,00	5,40	10,00	9,76	85,00	84,64	5,00
DS/ER_MM3	10,0062	4,99	5,28	9,99	9,80	85,01	84,70	4,99
DS/ER_MM4	9,9960	5,04	5,38	9,99	9,81	84,97	84,57	5,04
DS/ER_MM5	10,0151	5,03	5,33	10,01	9,78	84,95	84,53	5,03
DS/ER_MM6	9,9633	5,04	5,37	10,05	9,92	84,91	84,50	5,04
<i>DS/ER_Média</i>	<i>9,9950</i>	<i>5,02</i>	<i>5,36</i>	<i>10,01</i>	<i>9,83</i>	<i>84,97</i>	<i>84,59</i>	<i>5,02</i>
<i>Desvio padrão</i>	<i>0,0175</i>	<i>0,02</i>	<i>0,04</i>	<i>0,02</i>	<i>0,06</i>	<i>0,04</i>	<i>0,07</i>	<i>0,02</i>

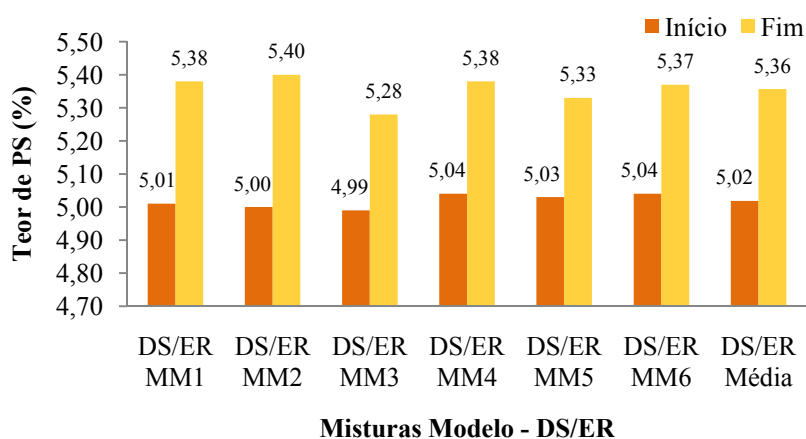


Figura 4 – Teor de PS presente nas misturas modelo de embalagens virgens, antes e após DS/ER.

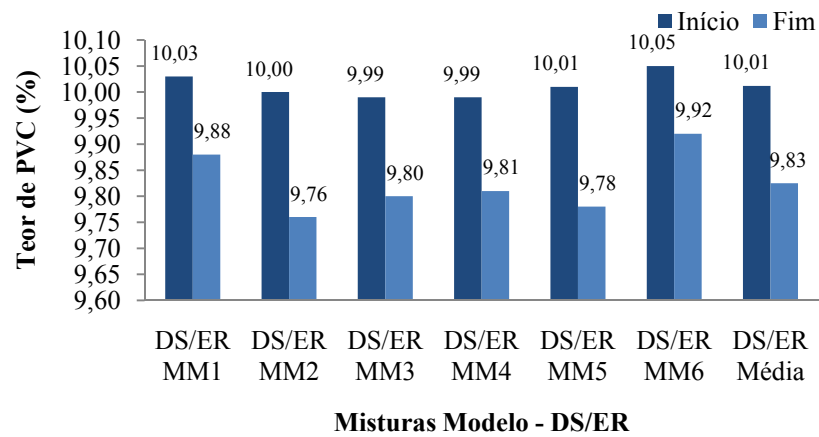


Figura 5 – Teor de PVC presente nas misturas modelo de embalagens virgens, antes e após DS/ER.

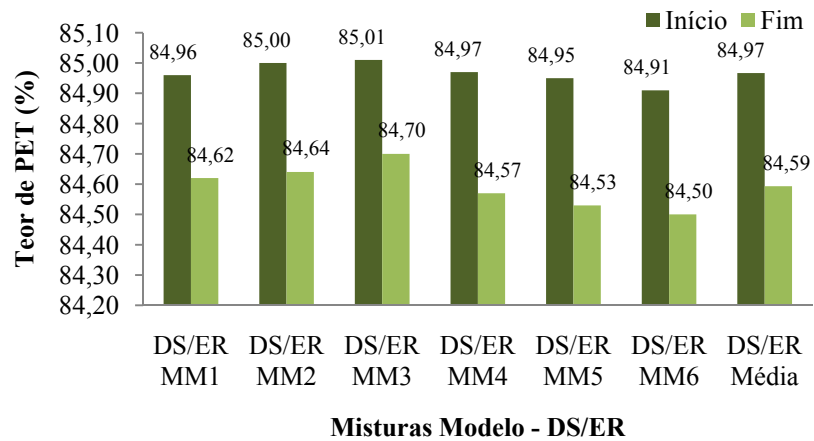


Figura 6 – Teor de PET presente nas misturas modelo de embalagens virgens, antes e após DS/ER.

Anexo 2.3 - Dissolução Selectiva/Reprecipitação (DS/R)

Tabela 3 – Resultados experimentais do processo de DS/R de misturas modelo de plásticos de embalagens virgens com 5% PS + 10% PVC + 85% PET.

Amostra	Quantidade Inicial (g)	PS (%)		PVC (%)		PET (%)		Total Final (%)
		Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim	
DS/R_MM1	9,9987	5,01	4,73	10,06	8,71	84,93	84,66	98,10
DS/R_MM2	10,0119	5,01	4,75	10,04	8,76	84,95	84,48	97,99
DS/R_MM3	10,0267	5,00	4,36	10,06	9,23	84,94	84,52	98,11
DS/R_MM4	10,0146	5,02	4,52	10,04	9,34	84,95	84,54	98,40
DS/R_MM5	10,0010	5,00	4,20	10,02	8,65	84,98	84,55	97,40
DS/R_MM6	10,0136	5,07	4,49	10,06	8,79	84,87	84,53	97,81
<i>DS/R_Média</i>	<i>10,0111</i>	<i>5,02</i>	<i>4,51</i>	<i>10,05</i>	<i>8,91</i>	<i>84,94</i>	<i>84,55</i>	<i>97,97</i>
<i>Desvio padrão</i>	<i>0,0102</i>	<i>0,03</i>	<i>0,21</i>	<i>0,02</i>	<i>0,29</i>	<i>0,04</i>	<i>0,06</i>	<i>0,34</i>

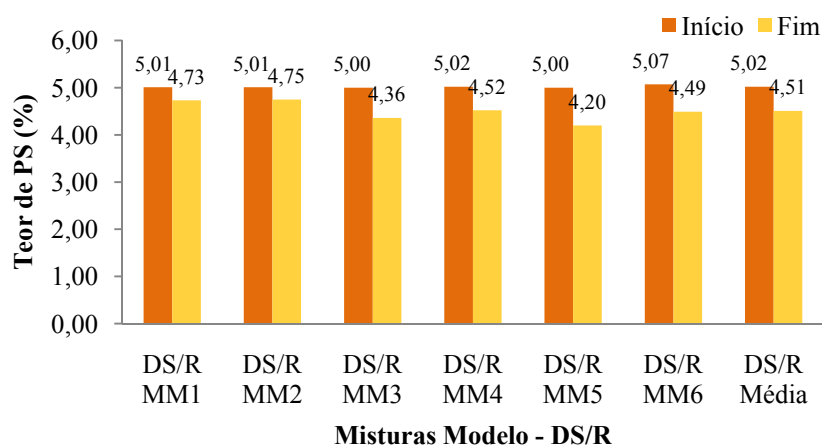


Figura 7 – Teor de PS nas misturas modelo de embalagens virgens, antes e após DS/R.

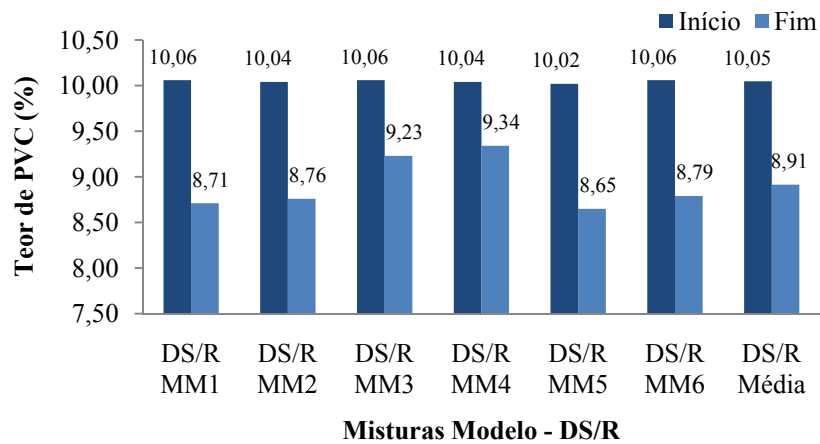


Figura 8 – Teor de PVC nas misturas modelo de embalagens virgens antes e após DS/R

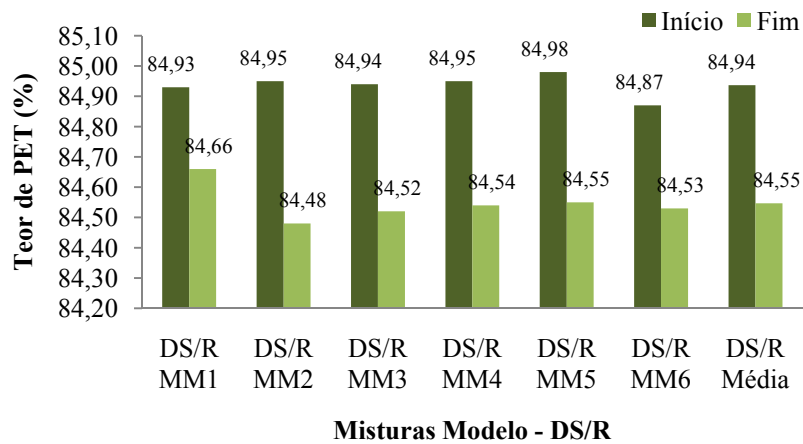


Figura 9 – Teor de PET nas misturas modelo de embalagens virgens, antes e após DS/R.

ANEXO 3**Resultados Experimentais obtidos por DS/ER para os alguns dos produtos separados pelo IST e enviados para o PIEP****Tabela 1 – Resultados dos testes de DS/ER para as amostras obtidas nos ensaios de Elutriação do IST.**

	Ensaio	Início (g)	Teor	Recup.	Teor	Recup.	Teor	Recup.	Teor
			PS (%)	PS (%)	PVC (%)	PVC (%)	PET (%)	PET (%)	Total (%)
E1	Transbordo	4,5054	34,39	96,52	12,79	54,06	52,64	37,64	99,82
	Afundado	7,2540	1,24	3,48	10,87	45,94	87,21	62,36	99,32
E2	Transbordo	7,7463	18,54	96,46	7,64	49,71	73,33	44,66	99,51
	Afundado	7,5151	0,68	3,54	7,73	50,29	90,85	55,34	99,26
E3	Transbordo	4,3295	19,11	90,14	12,29	54,57	67,92	43,88	99,32
	Afundado	6,6822	2,09	9,86	10,23	45,43	86,87	56,12	99,19
E4	Transbordo	5,5433	6,48	78,55	11,52	72,64	80,76	46,41	98,76
	Afundado	5,8869	1,77	21,45	4,34	27,36	93,27	53,59	99,38
E5	Transbordo	1,9226	74,72	99,26	3,33	21,37	21,72	19,99	99,77
	Afundado	6,8531	0,56	0,74	12,25	78,63	86,93	80,01	99,74
E6	Transbordo	2,1158	67,52	99,81	3,57	35,66	28,79	23,64	99,88
	Afundado	7,9407	0,13	0,19	6,44	64,34	93,01	76,36	99,58
E7	Transbordo	3,8470	17,58	94,92	16,00	61,87	65,90	42,62	99,48
	Afundado	6,0535	0,94	5,08	9,86	38,13	88,74	57,38	99,54
E8	Transbordo	7,4957	30,43	98,07	9,25	60,42	59,39	39,04	99,07
	Afundado	6,4174	0,60	1,93	6,06	39,58	92,73	60,96	99,39
E9	Transbordo	5,1279	58,64	98,36	6,15	30,69	35,18	29,31	99,97
	Afundado	6,6818	0,98	1,64	13,89	69,31	84,83	70,69	99,70
E10	Transbordo	4,8477	45,55	97,39	5,96	30,06	48,22	36,39	99,73
	Afundado	8,8129	1,22	2,61	13,87	69,94	84,30	63,61	99,39
E11	Transbordo	5,6002	29,40	94,35	13,64	56,32	56,91	39,38	99,95
	Afundado	6,1488	1,76	5,65	10,58	43,68	87,62	60,62	99,96

E12	Transbordo	3,5129	40,02	99,63	10,50	69,58	49,25	34,16	99,77
	Afundado	6,1797	0,15	0,37	4,59	30,42	94,92	65,84	99,66
E13	Transbordo	1,7367	62,23	99,17	5,41	44,09	32,22	25,92	99,86
	Afundado	7,5300	0,52	0,83	6,86	55,91	92,07	74,08	99,45
E14	Transbordo	1,6967	49,10	98,46	9,80	53,35	40,81	31,11	99,71
	Afundado	7,5282	0,77	1,54	8,57	46,65	90,35	68,89	99,69
E15	Transbordo	1,2784	82,26	98,33	0,23	2,24	13,04	12,92	95,53
	Afundado	8,0651	1,40	1,67	10,02	97,76	87,91	87,08	99,33
E16	Transbordo	0,8672	81,80	99,08	1,13	18,99	16,81	15,19	99,74
	Afundado	6,5829	0,76	0,92	4,82	81,01	93,82	84,81	99,40

Tabela 2 – Resultados dos testes de DS/ER para as amostras obtidas nos ensaios de Mesa Oscilante do IST.

Ensaio	Zona	Início (g)	Teor PS (%)	Recup. PS (%)	Teor PVC (%)	Recup. PVC (%)	Teor PET (%)	Recup. PET (%)	Teor Total (%)
M1'	1	10,8073	0,04	0,48	0,02	0,76	99,61	16,98	99,67
	2	7,7919	0,04	0,48	0,02	0,76	99,62	16,98	99,68
	3	4,8957	0,62	7,44	0,07	2,66	98,92	16,86	99,61
	4	1,7278	0,08	0,96	0,06	2,28	99,42	16,94	99,56
	5	2,1187	5,36	64,35	0,09	3,42	94,17	16,05	99,62
	6	3,4134	2,19	26,29	2,37	90,11	94,99	16,19	99,55
M3'	1	9,8318	0,02	0,33	0,02	0,50	99,66	16,98	99,70
	2	9,6929	0,02	0,33	0,02	0,50	99,62	16,98	99,66
	3	7,8846	0,04	0,66	0,08	2,00	99,03	16,88	99,15
	4	3,6673	0,44	7,28	0,10	2,50	99,07	16,88	99,61
	5	5,1410	1,56	25,83	1,32	33,00	96,55	16,45	99,43
	6	3,1018	3,96	65,56	2,46	61,50	92,89	15,83	99,31

M4'	1	3,1424	0,38	4,90	0,06	1,69	99,21	16,93	99,65
	2	5,2459	0,32	4,12	0,33	9,30	98,94	16,88	99,59
	3	2,9797	0,34	4,38	0,30	8,45	98,91	16,88	99,55
	4	4,3104	1,96	25,26	0,42	11,83	97,12	16,57	99,50
	5	0,7431	4,64	59,79	2,41	67,89	92,38	15,76	99,43
	6	15,2302	0,12	1,55	0,03	0,85	99,55	16,98	99,70
M23	1	7,1029	1,94	18,41	1,74	4,46	95,91	17,51	99,59
	2	5,3735	0,22	2,09	1,60	4,10	97,72	17,84	99,54
	3	7,0225	2,22	21,06	2,78	7,12	94,52	17,26	99,52
	4	5,6157	1,65	15,65	2,10	5,38	95,56	17,45	99,31
	5	6,0068	2,01	19,07	7,90	20,25	89,50	16,34	99,41
	6	8,0505	2,50	23,72	22,90	58,69	74,43	13,59	99,83
M43	1	6,6453	1,15	12,95	1,83	2,85	96,62	18,38	99,60
	2	3,3846	1,08	12,16	2,92	4,55	95,74	18,22	99,74
	3	5,7794	0,70	7,88	5,93	9,24	92,95	17,69	99,58
	4	4,5662	0,55	6,19	7,27	11,33	92,17	17,54	99,99
	5	6,3523	2,06	23,20	18,71	29,17	79,05	15,04	99,82
	6	8,8971	3,34	37,61	27,49	42,85	69,03	13,13	99,86

Tabela 3 – Resultados dos testes de DS/ER para as amostras obtidas nos ensaios de Jigagem do IST.

Ensaio		Início (g)	Teor PS (%)	Recup. PS (%)	Teor PVC (%)	Recup. PVC (%)	Teor PET (%)	Recup. PET (%)	Teor Total (%)
J37	Transbordo	2,4386	4,73	98,75	1,66	87,83	93,19	48,40	99,58
	Afundado	5,8226	0,06	1,25	0,23	12,17	99,36	51,60	99,65
J39	Transbordo	3,6023	2,48	97,64	1,69	81,64	95,50	49,05	99,67
	Afundado	4,9893	0,06	2,36	0,38	18,36	99,21	50,95	99,65
J40	Transbordo	3,6656	2,30	89,49	1,26	96,92	96,04	49,16	99,60
	Afundado	5,9852	0,27	10,51	0,04	3,08	99,34	50,84	99,65
J42	Transbordo	4,7365	2,51	93,66	0,52	65,82	96,66	49,32	99,69
	Afundado	6,2144	0,17	6,34	0,27	34,18	99,33	50,68	99,77
J43	Transbordo	2,7176	4,61	99,35	1,26	95,45	93,80	48,50	99,67
	Afundado	5,9506	0,03	0,65	0,06	4,55	99,62	51,50	99,71
J44	Transbordo	7,5748	2,25	84,59	1,06	67,09	96,32	49,41	99,63
	Afundado	5,2510	0,41	15,41	0,52	32,91	98,64	50,59	99,57
J45	Transbordo	1,8317	12,08	90,35	12,20	60,82	74,84	45,31	99,12
	Afundado	6,7540	1,29	9,65	7,86	39,18	90,32	54,69	99,47
J46	Transbordo	5,3698	5,28	92,15	10,71	64,60	82,98	47,15	98,97
	Afundado	6,5540	0,45	7,85	5,87	35,40	93,03	52,85	99,35
J47	Transbordo	7,5958	9,61	89,81	13,66	61,98	76,01	45,85	99,28
	Afundado	5,5350	1,09	10,19	8,38	38,02	89,78	54,15	99,25
J48	Transbordo	5,9027	6,77	83,37	11,74	64,51	81,04	46,80	99,55
	Afundado	5,6155	1,35	16,63	6,46	35,49	92,13	53,20	99,94
JP49	Transbordo	2,8851	5,38	88,20	15,74	63,91	78,61	46,63	99,73
	Afundado	6,4524	0,72	11,80	8,89	36,09	89,96	53,37	99,57
JP50	Transbordo	2,4020	16,91	93,22	17,02	71,54	65,54	41,68	99,47
	Afundado	5,9667	1,23	6,78	6,77	28,46	91,69	58,32	99,69
JP51	Transbordo	5,1007	5,99	90,62	13,01	59,82	80,34	47,07	99,34
	Afundado	5,9992	0,62	9,38	8,74	40,18	90,36	52,93	99,72
JP52	Transbordo	9,8332	6,72	90,20	7,97	49,69	84,91	48,30	99,60
	Afundado	8,0348	0,73	9,80	8,07	50,31	90,90	51,70	99,70

Tabela 4 – Resultados dos testes de DS/ER para as amostras obtidas nos ensaios de Flutuação do IST.

Ensaio		Início (g)	Teor PS	Recup. PS	Teor PVC	Recup. PVC	Teor PET	Recup. PET	Teor Total
Reagente	F	3,9449	10,29	99,04	57,16	98,60	31,01	23,93	98,46
A	A	20,3802	0,10	0,96	0,81	1,40	98,56	76,07	99,47
Reagente	F	0,8446	29,74	97,19	56,31	88,23	13,43	12,89	99,48
B	A	24,6068	0,86	2,81	7,51	11,77	90,78	87,11	99,15
Reagente	F	3,3135	11,05	99,64	63,16	99,01	25,09	20,23	99,30
E	A	23,8261	0,04	0,36	0,63	0,99	98,91	79,77	99,58
Reagente	F	4,2893	13,41	98,97	40,95	96,44	45,21	31,59	99,57
E2	A	22,6250	0,14	1,03	1,51	3,56	97,92	68,41	99,57
Reagente	F	3,5287	17,82	99,89	66,85	97,86	14,98	13,31	99,65
F	A	21,3442	0,02	0,11	1,46	2,14	97,57	86,69	99,05
Reagente	F	2,0523	22,26	97,12	61,78	92,21	15,63	14,27	99,67
F2	A	26,1799	0,66	2,88	5,22	7,79	93,90	85,73	99,78
Reagente	F	2,8805	14,71	99,19	77,38	99,12	6,63	6,29	98,72
X1	A	22,6835	0,12	0,81	0,69	0,88	98,82	93,71	99,63
Reagente	F	4,3007	9,63	98,37	70,98	99,31	18,82	15,98	99,43
X2	A	26,5546	0,16	1,63	0,49	0,69	98,98	84,02	99,63
Reagente	F	3,0826	17,44	96,41	76,38	97,18	4,73	4,66	98,55
X3	A	24,7774	0,65	3,59	2,22	2,82	96,82	95,34	99,69
Reagente	F	2,7742	14,45	98,23	79,34	98,31	5,95	5,72	99,74
X4	A	22,0138	0,26	1,77	1,36	1,69	98,02	94,28	99,64
Reagente	F	1,2315	19,42	95,20	77,47	92,92	2,95	3,08	99,84
X5	A	26,2604	0,98	4,80	5,90	7,08	92,93	96,92	99,81
Reagente	F	2,9781	8,35	99,29	69,80	99,50	21,48	17,82	99,63
X6	A	20,9984	0,06	0,71	0,35	0,50	99,06	82,18	99,47
Reagente	F	2,3375	10,93	98,20	69,64	97,02	19,13	16,45	99,70
X7	A	24,1543	0,20	1,80	2,14	2,98	97,13	83,55	99,47
Reagente	F	2,4382	10,33	99,52	76,59	99,60	12,11	10,89	99,03
X8	A	22,6133	0,05	0,48	0,31	0,40	99,09	89,11	99,45